

Extinktionsmessungen und Gleichgewichte
bei Reaktionen nukleophiler Agentien
mit Schwefel und Schwefelverbindungen

von

VALENTIN NESCH

1961

EXTINKTIONSMESSUNGEN UND GLEICHGEWICHTE

BEI REAKTIONEN NUKLEOPHILER AGENTIEN

MIT SCHWEFEL UND SCHWEFELVERBINDUNGEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt

von

Valentin Nesch

Juli 1961



Berichterstatter: 1. Prof. Dr.-Ing. Hermann Lux
2. Prof. Dr.-Ing. Egon Wiberg
Tag der mündlichen Prüfung: 13. XII. 1961

Die vorliegende Arbeit wurde, unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Hermann Lux am anorganisch-chemischen Institut der Universität München in der Zeit von Februar 1959 bis Juli 1961 durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Hermann Lux, meinem hochverehrten Lehrer, danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und die vorzüglichen Arbeitsbedingungen.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Egon Wiberg, dem Leiter des Institutes für anorganische Chemie, danke ich für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit an seinem Institut.

Herrn Priv. Dozent Dr. Max Schmidt und Herrn Dr. Hans Bock möchte ich ausserdem für zahlreiche, anregende Diskussionen sowie für Hinweise auf noch unveröffentlichte Ergebnisse danken.

Der Dr. Karl Merck-Stiftung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei noch für finanzielle Unterstützung gedankt.

Inhaltsübersicht

Seite

A. Problemstellung	1
B. Extinktionsmessungen bei Reaktionen nukleophiler Stoffe mit Schwefel und Schwefelverbindungen	4
I. Schwefellösungen	4
1. Lösungen von Schwefel in Piperidin-Amin- gemischen	5
2. Lösungen von Schwefel in Isopropylamin-Amin- gemischen	6
3. Lösungen von Schwefel in Pyrrolidin-Aminge- mischen	6
4. Lösungen von Schwefel in wässrigen Ammonium- hydrogensulfid-Amingemischen	13
II. Lösungen von Heptaschwefelimid	16
1. Zersetzung von S_7NH -Lösungen mit Piperidin	16
2. Zersetzung von S_7NH -Lösungen mit KOH; Ein- wirkung von N_2 und O_2	17
III. Lösungen von Kaliumpolythionat in wässriger Ammoniumhydrogensulfidlösung	21
IV. Deutung der Extinktionskurven	24
1. Farbeffekte bei Lösungen von Schwefel in Amin- gemischen	24
2. Farbeffekte beim S_7NH -Abbau	32
3. Intermediäres Auftreten freien Schwefels beim Polythionatabbau	33
C. Darstellung von Borsäure-trisamiden aus Bortri- sulfid und Aminen	35
1. IR-Spektren	35
2. Experimentelle Durchführung	36
3. Arbeitsvorschriften	38
a) Borsäure-trismethylanilid	38
b) Borsäure-trisäthylanilid	39
c) Borsäure-trispyrrolidid	40

d) Borsäure-trispiperidid	40
e) Borsäure-trisdiisopropylamid	41
f) Borsäure-trisdi-n-butylamid	43
4. Zusammenfassung	44
 D. Umsetzungen von Amin-Schwefellösungen mit Metallen und Metallsulfiden; Spektrenvergleiche	 46
1. Qualitative Betrachtungen	46
2. Nähere Charakterisierung der Reaktionsprodukte..	46
a) durch Kristallisation	46
b) durch Auflösungs titration	50
3. Nachweis der vdW-od. Stoss paar-Bindung zwi- schen Metallsulfid, freiem Schwefel und Pipe- ridin durch Spektrenvergleich	 56
 E. Zur Frage nach den Reaktionsmechanismen nukleo- philer Agentien mit Schwefel und Schwefel- Verbindungen	 63
I. Primäre Abbau-u. Dissoziationsreaktionen für Schwefelringe	 65
Ia. Primäre Abbau-u. Dissoziationsreaktionen für Schwefelverbindungen	 65
II. Sekundäre Redox-u. Polymerisationsreaktionen auf allen Abbaustufen im Anschluss an den Abbau von Schwefelringen und Schwefelverbindungen	 66
III. Erläuterung der Reaktionsmechanismen	67
1. Primäre Abbau-u. Dissoziationsreaktionen I u. Ia.	67
2. Die nukleophilen Agentien HAl und B1	71
3. Die Sekundärreaktionen E, II	73
 F. Deutung von Experimenten	 76
I. Nichtwässriges Reaktionsmedium	76
1. Schwefelringe	76

a) Reaktionen mit Ammoniak und Aminen	76
b) Umwandlungskatalysen von Schwefelmodifikationen	79
2. Verbindungen mit Schwefelketten	82
a) Sulfane	82
b) Sulfanmono- und disulfonsäuren	83
c) Oxydation freien Schwefels	85
II. Wässriges Reaktionsmedium	86
1. Schwefelringe	86
a) Wässrige alkalische (ammoniakalische) Schwefelsuspensionen	86
b) mit Sulfidion und Cyanidion	87
2. Verbindungen mit Schwefelketten	87
a) Reaktion von Polysulfidion mit Hydroxylion ...	87
b) Reaktion wässriger Polysulfidlösungen mit Metallsulfiden	89
c) Abbaureaktionen von Sulfanmono- u. disulfonsäuren	89
α) Sulfanmonosulfonsäuren	
α') mit wässrigen Cyanid-Lösungen	89
β') mit wässrigen Sulfit-Lösungen	90
β) Sulfandisulfonsäuren	90
α') mit wässrigen Cyanid-Lösungen	90
β') mit wässrigen Sulfit-Lösungen	91
γ) Isotopenversuche mit wässriger SO_3^{2-} -u. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Lsg.	
δ) Thiosulfat-Katalysen	91
1'. $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + (\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$	92
2'. $\text{S}_5\text{O}_6^{2-} + (\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$	92
3'. $\text{S}_6\text{O}_6^{2-} + (\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$	93
d) Gemischte Abbaureaktionen von Sulfanmono- u. disulfonsäuren	93
1'. Polythionat-Abbau in Gegenwart von Sulfidion (Gemischte Abbaureaktion ohne Redox-Reaktion)	93

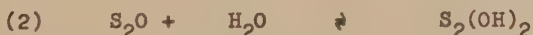
2'. Gemischte Abbaureaktionen von $S_xO_6^{2-}$ im alkalischen Medium mit Redox-Reaktion..	94
α) Abbau von $S_3O_6^{2-}$ bei $P_H > 13$	94
β) Abbau von $S_4O_6^{2-}$ in wässriger, alkalischer Lösung	95
III. Die Wackenrodersche Reaktion u. Flüssigkeit	95
1. Dissoziations-Polymerisations-Gleichgewichte	97
2. Redox-Reaktionen	97
a) Sulfanmonosulfonsäuren	97
b) Sulfandisulfonsäuren	97
c) Radikalische Reaktionen, wahrscheinlich durch echten Dreierstoss	98
4. Polysulfidgleichgewichte	98
5. γ -Schwefel in Tröpfchenform	98
6. Wechselseitige Umwandlungsreaktionen	98
G. Zusammenfassung	99

A . P R O B L E M S T E L L U N G

In dem ausgedehnten Bereich der Schwefelchemie, der die Reaktionen nukleophiler Stoffe mit Schwefel und Schwefelverbindungen umfasst, bedürfen vor allem die in Amin-Schwefellösungen auftretenden merkwürdigen Farbeffekte, die im gleichen Medium zu beobachtende Auflösung verschiedener Schwermetallsulfide sowie die Vorgänge in der Wackenroderschen Flüssigkeit der experimentellen und theoretischen Bearbeitung, da bis jetzt über die hier vorliegenden Gleichgewichte und aktiven Zwischenstoffe noch kein genaues Bild zu gewinnen war (H. STAMM, M. BECKE-GOEHRING u. M. SCHMIDT ¹⁾).

Wie im Rahmen dieser Arbeit gezeigt wird, sind diese Probleme von gleicher Art, da Hydroxylion und Stickstoffbasen gegenüber Schwefel und Schwefelverbindungen ganz analog reagieren.

Die im folgenden benutzte Arbeitshypothese sei zunächst am Beispiel der Wackenroderschen Flüssigkeit erläutert, die bekanntlich durch Umsatz von H_2S und SO_2 nur bei Gegenwart von Wasser gebildet wird. Wie P.W. SCHENK ²⁾ und M. GOEHRING ³⁾ gezeigt haben, ist die Wackenrodersche Flüssigkeit aber auch durch Umsatz äquimolekularer Mengen von Schwefeloxyd und Wasser nach (1) oder (2)



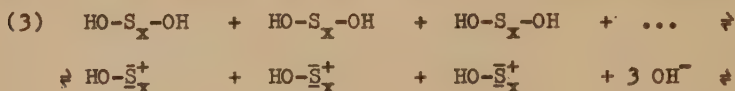
mit anschliessenden Sekundärreaktionen darstellbar. Berücksichtigt man, dass - wenigstens im organischen Medium - auch Polymerisation der sich primär bildenden niederen Schwefelsäuren $HO-S_x-OH$ ($x = 1, 2, \dots n$) zu Polyschwefeloxiden $(S_xO_2)_n$ (M. GOEHRING ³⁾) stattfinden kann, so darf mit hoher Wahrscheinlichkeit angenommen

1) H. STAMM, M. BECKE-GOEHRING u. M. SCHMIDT,
Angew. Ch. 72, 34 (1960)

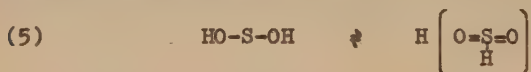
2) P. W. SCHENK, Z. anorg. Ch. , 222, 177 (1935)
" " " , 265, 169 (1951)

3) M. GOEHRING, Fortschr. d. chem. Forschg. , 2, 444 (1952) (GL.(6)
u. Abschn. B)

werden, dass in den Lösungen ein reversibles Gleichgewicht im Sinne der Gleichungen (3) u. (4) mit zeitlich aufeinander folgendem Austritt von Wassermolekülen vorkommt, wobei zunächst nach (3) ausser OH^- hochreaktive Sulfoxyl- bzw. Polysulfoxylsäure-Kationen entstehen, worunter im folgenden positiv geladene, kettenförmige Moleküle $\text{HO-S}_x-\text{S}^+$ verstanden werden sollen, an deren Enden sich Hydroxylgruppen befinden können. Diese Moleküle können sich ähnlich wie SO_3 und S_2O_3 (M. GOEHRING ¹⁾) infolge der Oktettlücke am Schwefel bzw. Schwefelkettenende nach (4) unter Abspaltung von Proton reversibel zu Polyschwefeloxyd aggregieren.



Demnach müssten die genannten Säuren des Schwefels neben ihrem Tautomerisierungsvermögen nach



auch zu amphoterer Reaktionsweise befähigt sein nach



Eine völlig analoge Reaktionsweise wurde bei der Auflösung von elementarem Schwefel in geeigneten organischen Stickstoffbasen beobachtet, bei der sich aktive Schwefelprotonensäuren bilden (H. BOCK ²⁾ und ³⁾). Den oben angenommenen Polysulfoxylsäure-Kationen entspricht ganz der elementare, ungeladene, in offenen Ketten polymerisierte Schwefel S_n ; er vermag in analoger Weise mit nukleophilen Teilchen beliebiger Art, die im folgenden mit HA bezeichnet werden, in einem reversiblen Gleichgewicht nach

1) M. GOEHRING, Ergebnisse und Probleme d. Chemie d. Schwefel-Stickstoff-Verbindungen; Berlin 1956 (S.112)

2) H. BOCK, Dissertation Univ. München 1958

3) Eigene Diplomarbeit " " 1959

(7) zu existieren:



wobei HA| z. B. OH^- , $RR'NH$ bzw. $RR'N^-$ sein kann. Es wird angenommen, dass die Festigkeit der Bindung von HA| und daher auch die Aktivierungsenergie der Reaktion (7) ausserordentlich gering ist, so dass sich das Gleichgewicht schon bei Raumtemperatur praktisch momentan einstellt. In den Abschnitten B, D und F wird nun gezeigt, dass diese plausiblen, wenigen Annahmen genügen, um die oben genannten und viele weitere Probleme der Schwefelchemie von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus widerspruchsfrei zu deuten. Im einzelnen werden u. a. diskutiert: die Isotopenversuche von A. FAVA ¹⁾, die Gleichgewichte und aktiven Zwischenstoffe in der Wackenroderschen Flüssigkeit, die doppelte Reaktivität von Hydroxylionen an Molekülen, deren Solvathülle durch thermische Bewegung oder hohe Basenkonzentrationen gestört ist, die Thiosulfat-Katalyse (A. COLEFAX ²⁾) und der Abbau von Polythionaten bei p_H -Werten > 9 in Gegenwart von Sulfidion. (M. GOEHRING ³⁾).

Da die Struktur der genannten, sehr labilen Verbindungen in Lösung grundsätzlich von der im festen Zustand verschieden ist und da bei ihrer Isolierung in einer vom Lösungsmittel freien Form das entscheidende Charakteristikum verschwindet, kommen für die Untersuchungen fast ausschliesslich optische Methoden in Frage.

1) A. FAVA, Gazz. chim. ital. 83, 87 (1953)

2) A. COLEFAX, J. chem. Soc. 93, 798 (1908)

3) M. GOEHRING, Fortschr. d. chem. Forsch. 2, 444 (1952)

B. EXTINKTIONSMESSUNGEN BEI REAKTIONEN NUKLEOPHILER STOFFE
MIT SCHWEFEL UND SCHWEFELVERBINDUNGEN

Wie im folgenden gezeigt werden kann, gelingt mit Gl. (7) (S. 3) die widerspruchsfreie Deutung der Extinktionen, die bei Reaktionen von Stickstoffbasen und OH^- -Ion mit Schwefel und Schwefelverbindungen wie Heptaschwefelimid und Alkalipolythionaten im Bereich von $12 - 32 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ auftreten. Die nachstehend beschriebenen Extinktionsmessungen wurden mit dem ZEISS - Spektralphotometer PMQ II unter Verwendung offener, 1 cm - Quarzküvetten bei 20°C ausgeführt. Wegen der mehr oder weniger raschen Zersetzlichkeit aller Lösungen und der damit verbundenen Veränderungen der Färbungen lassen sich die Messungen mit dem Spektralphotometer nicht genau reproduzieren und sind deshalb mehr orientierender Art.

I. Schwefellösungen

Verdünnte, etwa 10^{-4} molare Lösungen von Schwefel in genügend starken Stickstoffbasen $\text{RR}'\text{NH}$ wie Isopropylamin, Piperidin u. Pyrrolidin mit den im wässrigen Medium bekannten Basizitätskonstanten $K_b \geq 10^{-5}$ zeigen bei Betrachtung ohne optische Hilfsmittel auf Grund bis jetzt noch unbekannter Reaktionen unbeständige Gelbfärbungen, die im Verlauf von 1 - 5 Stunden wieder verblassen. Die Stabilität und Intensität dieser Färbungen können durch steigende Schwefelkonzentrationen beliebig erhöht werden, wobei tagelang beständige, orange- bis rotgefärbte Lösungen entstehen.

Versetzt man diese Lösungen mit schwächeren Stickstoffbasen $\text{RR}'\text{NH}$ ($K_b \leq 10^{-5}$) wie Morpholin, Pyridin, Formamid, Methyl- u. Dimethylformamid, so tritt durch Bildung blauer Schwefellösungen Farbumschlag gelb / grün ein, obwohl z. B. die Lösungen von S_8 u. S^{2-} in diesen Aminen schwach gelbgefärbt oder farblos sind. Die anschliessend beschriebenen Extinktionsmessungen zeigen, dass diese blauen Schwefellösungen mit denen identisch sind, die

auch in KSCN-Schmelzen und anderen organischen Lösungsmitteln auftreten und die in neuerer Zeit von H. ANSLINGER ¹⁾ und H. BITTERER ²⁾ untersucht wurden. Bei den hier verwendeten Amingemischen (Tab. 1a-4a) waren die Blaufärbungen oft nur wenige Sekunden zu erkennen und konnten nur in Ausnahmefällen durch Wahl entsprechender Stickstoffbasen und eines geeigneten Molverhältnisses Amin : Schwefel wenigstens solange (3-5 Minuten) stabilisiert werden, dass ihre maximalen Intensitäten durch Extinktionsmessungen in der üblichen Weise erfasst werden konnten. Die in den Tab. 1b-4b angeführten Extinktionswerte entsprechen der Differenz zwischen schwefelhaltigen und -freien Aminen u. Amingemischen desselben Konzentrationsverhältnisses.

1. Lösungen von Schwefel in Piperidin-Amingemischen

Der Anwendung beliebig konzentrierter und stabiler Piperidin-Schwefellösungen wurde bei Verwendung von 1 cm - Quarzküvetten Grenzen gesetzt, da bereits die Extinktion 1 (Abb. 1 S. 8) einer $2,6 \cdot 10^{-2}$ m Lösung den Messbereich bei $\bar{\nu} = 19$ verliess. Die Extinktionen 2-7 wurden deshalb mit einer $9,6 \cdot 10^{-4}$ m Piperidin-Schwefellösung (4,9 mg S₈ in 20 ml Piperidin ($K_D = 1,6 \cdot 10^{-3}$)) erhalten. Sie zeigen alle d r e i mehr oder weniger ausgeprägte Absorptionsmaxima, denen nach Untersuchungen von H. ANSLINGER ¹⁾ drei unbekannte Komponenten K entsprechen: $\bar{\nu} = 16-18$ (K-I), 23-25 (K-II) u. 29-32,5 (K-III). Eine während der Messung stabile Blaufärbung lässt sich nur mittels Dimethylformamid erzeugen, wobei offenbar eine DMF-Schwefellösung gleicher Charakteristik entsteht, deren unbekannte Extinktion sich mit Extinktion 2 der Pip.-Schwefellösung zu Extinktion 7 überlagert.

1) H. ANSLINGER, Dissertation Univ. München 1960

2) H. BITTERER, Diplomarbeit " " 1959

Die Extinktionen 3-6, die in derselben Weise durch Überlagerung der unbekannten Extinktionen der $R_1R_1N_1H$ -Schwefellösungen mit Extinktion 2 zustande kommen und deren Maximalwerte wegen ihrer kurzzeitigen Dauer mit der hier angewandten Methode nicht messbar sind, liegen alle unterhalb von Extinktion 2; dies entspricht einer Konzentrationsverminderung der gefärbten Komponenten, die wahrscheinlich durch Bildung ungefärbter Schwefelverbindungen (z.B. Schwefeldipiperidid und Sulfidion) entsteht. Die angewandten Konzentrationsverhältnisse u. Messergebnisse zeigen Tab. 1a u. b S. 7 .

2. Lösungen von Schwefel in Isopropylamin - Amingemischen

Die Extinktionen 1-6 (Abb. 2 S. 10) wurden mittels einer $5,6 \cdot 10^{-3}$ m Isopropylamin-Schwefellösung (28,6 mg S_8 in 20 ml $(CH_3)_2CH-NH_2$ ($K_b = 5,3 \cdot 10^{-4}$)) erhalten; sie weisen eine analoge Charakteristik wie die in Abb. 1 auf. Durch Zusätze von Pyridin, Methyl- u. Dimethylformamid (Extinktionen 3, 5 u. 6) lassen sich Blaufärbungen erzeugen, die während der Messung hinreichend stabil sind; ihr Verlauf ober- bzw. unterhalb von Extinktion 1 bei $\lambda_{\max} = 16$ bzw. 24-25 u. 29-32, weist offenbar darauf hin, dass K-I auf Kosten von K-II u. K-III gebildet wird. Konzentrationsverhältnisse und Messergebnisse zeigen Tab. 2a u. b S. 9 .

3. Lösungen von Schwefel in Pyrrolidin-Amingemischen

Die Extinktionen 1-6 (Abb. 3 S. 12) wurden mittels einer $3,7 \cdot 10^{-3}$ m Pyrrolidin-Schwefellösung (25,8 mg S_8 in 27 ml Pyrrolidin ($K_b = 1,3 \cdot 10^{-3}$)) erhalten. Sie zeigen denselben Verlauf wie die Extinktionen in Abb. 1 u. 2. Eine während der Messung hinreichend stabile Färbung konnte nur durch DMF erzielt werden. Konzentrationsverhältnisse und Messergebnisse sind in Tab. 3a u. b S. 11 aufgeführt.

Tabelle 1a

Untersuchte Lösung von Schwefel in Pip.-Amingemischen

Nummer d. Extinkt. in Abb. 1	Pip.-S-Lsg angewandt (ml)	Molenbruch S	Zugesetztes Amin (ml)	Molenbruch S
1	5,0	$2,1 \cdot 10^{-2}$	- -	$2,1 \cdot 10^{-2}$
2	5,0	$7,5 \cdot 10^{-4}$	- -	$7,5 \cdot 10^{-4}$
3	1,5	"	Morpholin 3,0	$2,4 \cdot 10^{-4}$
4	1,5	"	Pyridin 1,5	$3,5 \cdot 10^{-4}$
5	1,5	"	Formamid 1,5	$2,2 \cdot 10^{-4}$
6	1,5	"	Methylform- amid 1,5	$2,7 \cdot 10^{-4}$
7	1,5	"	Dimethyl- formamid 2,0	$2,5 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 1b

Extinktionen von Schwefel in Pip.-Amingemischen bei 20°C

$\bar{\nu}$	Nummern der Extinktionen in Abb.1						
	1	2	3	4	5	6	7
12.10 ³	0,010	0,017	-	0,001	0,003	0,003	0,010
13	0,011	0,019	-	0,005	0,005	0,005	0,013
14	0,034	0,023	-	0,020	0,006	0,007	0,052
15	0,152	0,043	0,009	0,033	0,007	0,012	0,243
16	0,330	0,067	0,021	0,033	0,009	0,020	0,452
17	0,548	0,067	0,023	0,032	0,010	0,018	0,398
18	1,317	0,079	0,023	0,019	0,014	0,016	0,246
19		0,168	0,045	0,021	0,008	0,021	0,214
20		0,412	0,113	0,039	0,015	0,041	0,308
21		0,840	0,242	0,070	0,034	0,080	0,432
22		1,368	0,419	0,106	0,062	0,138	0,522
23		1,731	0,588	0,133	0,091	0,196	0,552
24		1,810	0,715	0,146	0,113	0,230	0,539
25		1,720	0,820	0,143	0,118	0,232	0,555
26		1,681	0,990	0,148	0,116	0,226	0,669
27		1,950	1,278	0,182	0,134	0,226	0,950
28		2,460	1,699	0,276	0,204	0,408	1,418
29		2,550	2,020	0,442	0,350	0,700	1,930
30		2,450	2,020	0,659	0,610	1,140	2,140
31		2,260	1,830	0,890	0,930	1,512	2,060
32		1,910	1,465	0,890	1,108	1,086	1,779
33		1,391	0,960	0,485	0,875	0,725	1,299

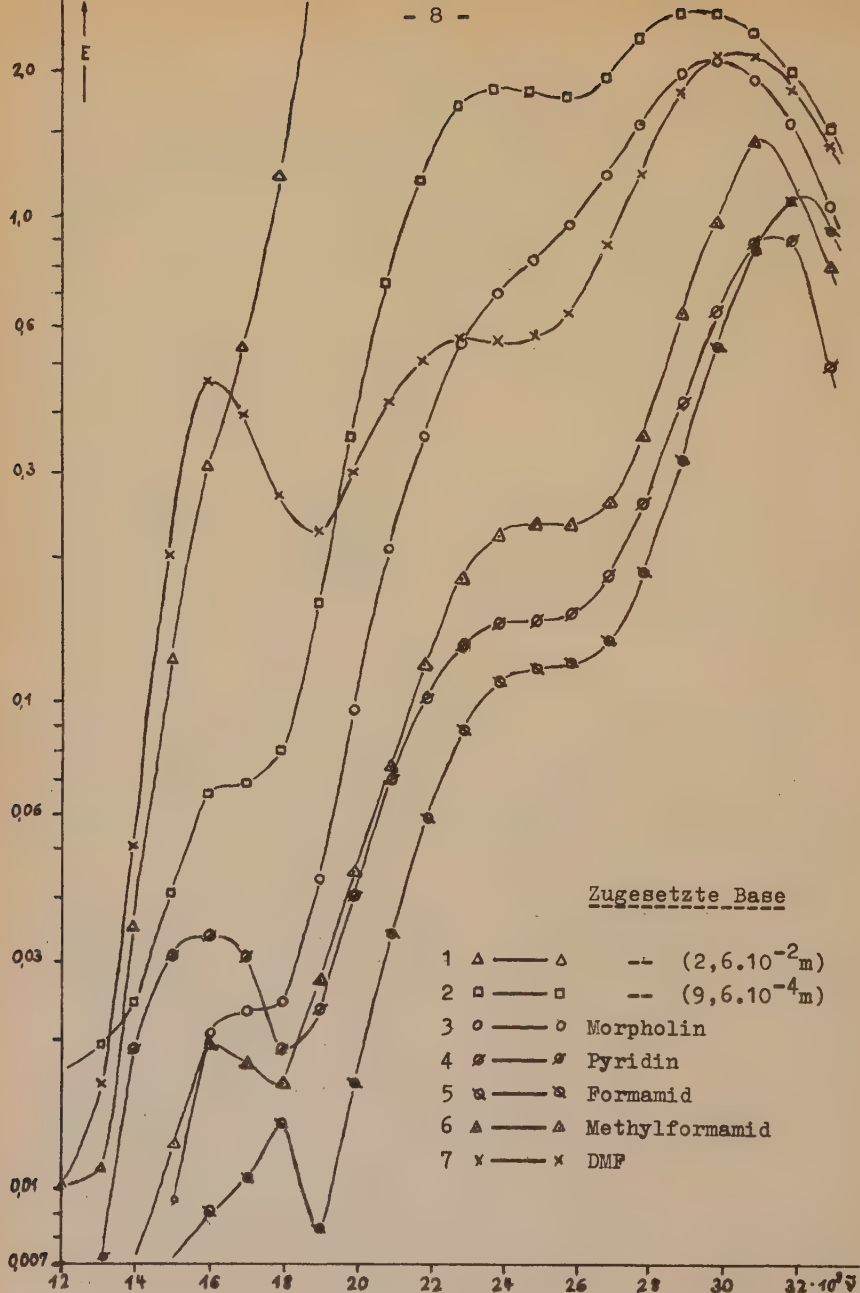


Abb. 1 : Extinktionen von Schwefel in Piperidin-Amingemischen bei 20°C.

Tabelle 2a

Untersuchte Lösungen von Schwefel in Isopropylamin-Amingemischen

Nummer d. Extinkt. in Abb.2	Isopropyl- amin-S-Lsg angew. (ml)	Molenbruch S	Zugesetztes Amin (ml)	Molenbruch S
1	5,0	$3,8 \cdot 10^{-3}$	-	$3,8 \cdot 10^{-3}$
2	3,0	"	Morpholin 3,0	$1,9 \cdot 10^{-3}$
3	1,5	"	Pyridin 1,5	$1,8 \cdot 10^{-3}$
4	1,5	"	Formamid 1,5	$1,2 \cdot 10^{-3}$
5	2,0	"	Methylform- amid 0,5	$2,7 \cdot 10^{-3}$
6	2,0	"	Dimethyl- formamid 0,5	$2,8 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 2b

Extinktionen von Schwefel in Isopropylamin-Amingemischen bei 20°C

$\bar{v}$	Nummern der Extinktionen in Abb. 2					
	1	2	3	4	5	6
$13 \cdot 10^{-3}$	0,083	0,017	0,361	0,003	0,005	0,011
14	0,092	0,023	0,336	0,008	0,019	0,059
15	0,107	0,037	0,365	0,034	0,079	0,306
16	0,131	0,055	0,386	0,072	0,165	0,618
17	0,128	0,061	0,355	0,075	0,161	0,555
18	0,129	0,070	0,366	0,053	0,097	0,292
19	0,185	0,101	0,326	0,053	0,084	0,152
20	0,388	0,187	0,436	0,102	0,172	0,203
21	0,815	0,342	0,655	0,239	0,400	0,408
22	1,469	0,545	0,980	0,484	0,769	0,682
23	2,120	0,731	1,238	0,788	1,154	0,880
24	2,450	0,850	1,365	1,022	1,429	0,940
25	2,470	0,940	1,356	1,125	1,512	0,918
26	2,380	1,080	1,305	1,113	1,485	0,890
27	2,390	1,352	1,384	1,130	1,520	0,960
28	2,590	1,790	1,720	1,335	1,820	1,306
29	2,620	2,130	2,210	1,785	2,270	1,898
30	2,550	2,150	2,410	2,120	2,340	2,220
31	2,360	1,980	2,210	2,040	2,170	2,175
32	2,030	1,625	1,776	1,745	1,540	1,885

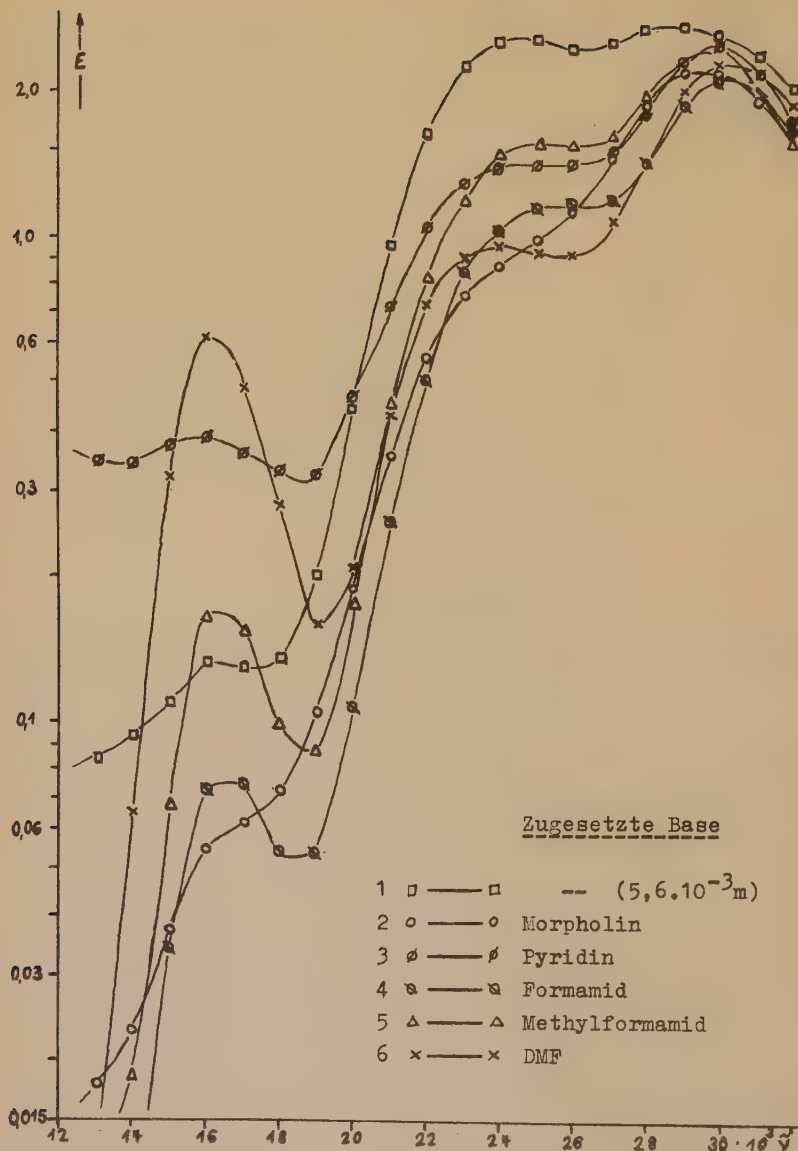


Abb. 2 : Extinktionen von S_0 Schwefel in Isopropylamin-Amin-
gemischen bei 20°C

Tabelle 3a

Untersuchte Lösungen von Schwefel in Pyrrolidin-Amingemischen

Nummer d. Extinkt. in Abb. 3	Pyrrolidin- S-Lösung angew. (ml)	Molenbruch S	Zugesetztes Amin (ml)	Molenbruch S
1	1,0	$2,5 \cdot 10^{-3}$	Pyrrolidin 2,0	$8,3 \cdot 10^{-4}$
2	1,5	"	Morpholin 1,5	$1,3 \cdot 10^{-3}$
3	1,5	"	Pyridin 3,0	$8,2 \cdot 10^{-4}$
4	1,5	"	Formamid 1,5	$8,1 \cdot 10^{-4}$
5	1,0	"	Methylform- amid 2,5	$5,0 \cdot 10^{-4}$
6	1,0	"	Dimethyl- formamid 2,0	$9,3 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 3b

Extinktionen von Schwefel in Pyrrolidin-Amingemischen bei 20°C

$\sqrt{}$	Nummern der Extinktionen in Abb. 3					
	1	2	3	4	5	6
$13 \cdot 10^3$	0,004	-	0,002	0,010	0,002	0,023
14	0,031	0,009	0,025	0,028	0,007	0,132
15	0,146	0,048	0,115	0,104	0,031	0,617
16	0,277	0,096	0,219	0,215	0,062	0,129
17	0,252	0,091	0,208	0,209	0,057	0,950
18	0,173	0,069	0,182	0,158	0,038	0,477
19	0,205	0,095	0,296	0,201	0,040	0,195
20	0,409	0,206	0,635	0,442	0,087	0,136
21	0,774	0,412	1,140	0,950	0,201	0,212
22	1,185	0,662	1,535	1,650	0,384	0,369
23	1,530	0,870	1,680	2,310	0,612	0,552
24	1,695	1,020	1,626	2,660	0,830	0,700
25	1,735	1,120	1,571	2,710	1,000	0,790
26	1,810	1,230	1,664	2,690	1,060	0,830
27	2,140	1,479	2,080	2,680	1,090	0,890
28	2,580	1,930	2,610	2,660	1,280	1,170
29	2,590	2,220	2,680	2,570	1,750	1,695
30	2,460	2,160	2,550	2,420	2,060	2,020
31	2,210	1,950	2,170	2,230	1,920	1,980
32	1,608	1,505	1,521	1,895	1,242	1,620

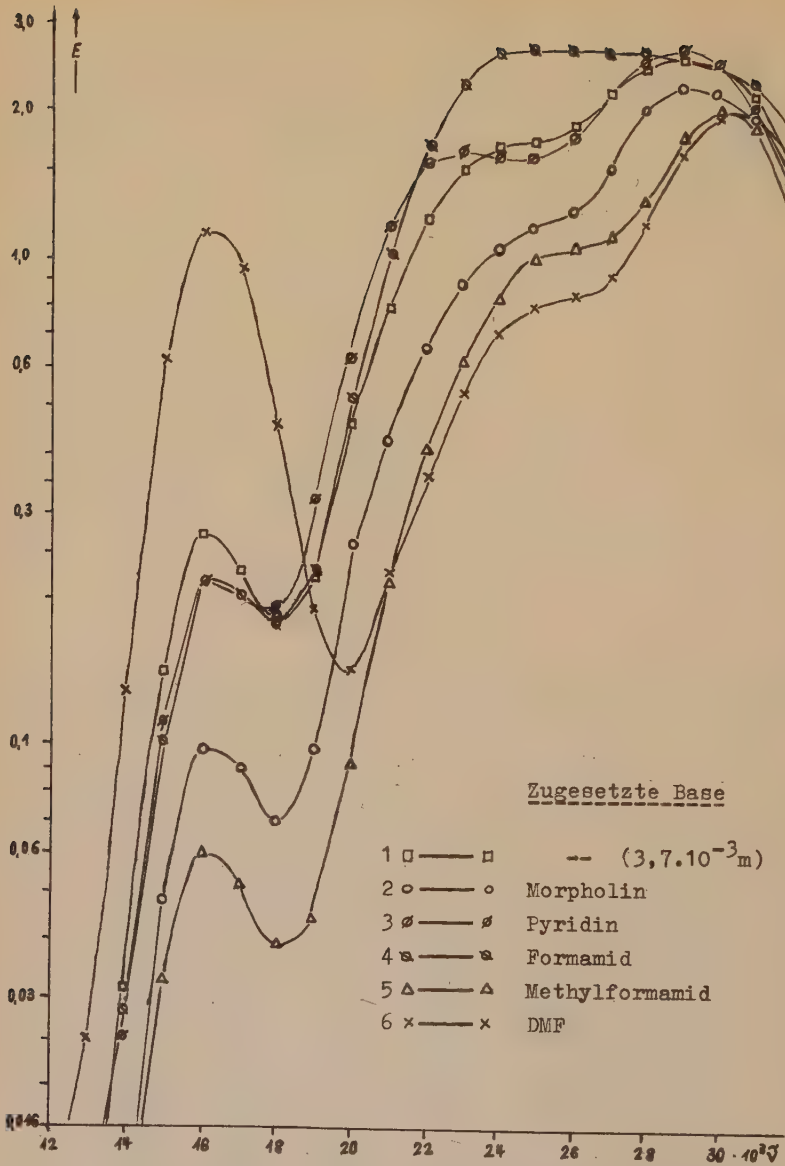


Abb. 3 : Extinktionen von Schwefel in Pyrrolidin-Amin-
gemischen bei 20°C

4. Lösungen von Schwefel in wässrigen Ammoniumhydrogensulfid-Amingemischen

Zur Darstellung einer wässrigen, 6,42 m NH_4SH -Lösung ($p_{\text{H}} = 12,5$) wird in 25 ml konz. NH_3 -Lösung (12,84 m ; $d = 9,10$) bis zur Sättigung H_2S -Gas eingeleitet, die man anschliessend mit weiteren 25 ml konz. NH_3 -Lösung versetzt; die Lösung wird in einer braunen, gut schliessenden 250 ml -Schliffflasche über 5 g reinstem Kupferpulver lichtgeschützt aufbewahrt. Entnahme erfolgt unter Spülung mit trockenem, reinem Stickstoff; es empfiehlt sich, die Lösung nach etwa 12-stündigem Stehen zu ersetzen (Gelbfärbung!). Zur Herstellung der bei den folgenden Messungen verwendeten NH_4SH -Vergleichslösung und der nachstehend untersuchten $\text{NH}_4\text{S}_x\text{H}$ - Lösung wird die 6,42 m Lösung mit dest. Wasser 1 : 1 verdünnt; die Anwendung von 1 cm - Quarzküvetten gestattet nur die Untersuchung von Polysulfidlösungen kleiner Schwefelkonzentration, da sie wie wasserfreie Amin-Schwefellösungen (vgl. S. 4) mit steigendem Schwefelgehalt in rote bis dunkelrote, viskose Lösungen übergehen. In Abb. 4 (S. 14) zeigt Extinktion 1 einer $5,7 \cdot 10^{-3}$ m Ammonium-polysulfidlösung (29,28 mg S_8 in 20 ml 3,21 m NH_4SH -Lösung) ein breites Absorptionsmaximum zwischen $10^3 = 24-32$, während bei $10^3 = 16$ keine Bande auftritt. Dies hängt wahrscheinlich mit der gegenüber dem wasserfreien Medium veränderten Hydratation der zur Färbung beitragenden Komponenten zusammen. Wie die Extinktionen 2-6 zeigen, tritt K-I erst nach dem Zusatz von $\text{R}_1\text{R}_2\text{N}_1\text{H}$ auf wobei sich gleichzeitig die breite Absorptionsbande (Extinkt. 1) in die bekannten Maxima bei $10^3 = 24-25$ u. 29-30 auflösen kann. Dadurch zeigen die Extinktionen 3,5 u. 6 dieselbe Charakteristik wie im wasserfreien Medium während Extinkt. 2 u. 4 (vgl. auch Extinkt. 4 in Abb. 3) einen Verlauf nehmen, der auf eine Zunahme der Gesamtextinktion hinweist. Dies hängt wahrscheinlich mit Reproduktionsschwierigkeiten zusammen, die bei Extinktionsmessungen mittels Neuansetzen der zersetzlichen Lösungen auftreten. Die angewandten Konzentrationsverhältnisse u. Messergebnisse zeigen Tab. 4a u. b S. 14 .

Tabelle 4a

Untersuchte Lösungen von Schwefel in wässrigen Ammoniumhydrogensulfid-Amingemischen

Nummer d. Extinkt. in Abb. 4	NH ₄ S-H-Lsg. angew. (ml)	Molenbruch S	Zugesetztes Amin (ml)	Molenbruch S
1	5,0	$1,42 \cdot 10^{-2}$	- -	$1,4 \cdot 10^{-2}$
2	3,0	"	Morpholin 3,0	$3,1 \cdot 10^{-3}$
3	3,0	"	Pyridin 6,0	$6,4 \cdot 10^{-3}$
4	3,0	"	Formamid 3,0	$1,6 \cdot 10^{-3}$
5	3,0	"	Methyl- formamid 9,5	$7,2 \cdot 10^{-3}$
6	3,0	"	DMF 6,0	$1,3 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 4b

Extinktionen von Schwefel in wässrigen Ammoniumhydrogensulfid-Amingemischen bei 20°C.

∇	Nummern der Extinktionen in Abb. 4					
	1	2	3	4	5	6
$12 \cdot 10^3$	0,000	0,004	0,002	0,004	0,010	-
13	0,003	0,003	0,004	0,012	0,010	-
14	0,001	0,003	0,023	0,023	0,010	-
15	0,000	0,008	0,108	0,046	0,010	0,021
16	0,001	0,013	0,228	0,052	0,014	0,056
17	0,001	0,015	0,220	0,036	0,015	0,059
18	0,002	0,018	0,218	0,038	0,021	0,036
19	0,006	0,041	0,131	0,058	0,038	0,034
20	0,025	0,137	0,059	0,108	0,093	0,083
21	0,095	0,423	0,176	0,288	0,224	0,280
22	0,304	1,100	0,358	0,778	0,422	0,407
23	0,790	2,230	0,600	1,750	0,605	0,625
24	1,648	2,580	0,810	2,600	0,665	0,800
25	2,380	2,420	0,970	2,610	0,615	0,890
26	2,420	2,250	1,010	2,570	0,565	0,900
27	2,390	2,110	1,090	2,500	0,622	0,900
28	2,340	1,960	1,375	2,420	0,841	1,050
29	2,260	1,720	1,750	2,330	1,150	1,466
30	2,140	1,320	1,620	2,170	1,370	1,838
31	1,910	0,862	1,000	1,910	1,322	1,745
32	1,512	0,500	0,490	1,520	0,855	1,420

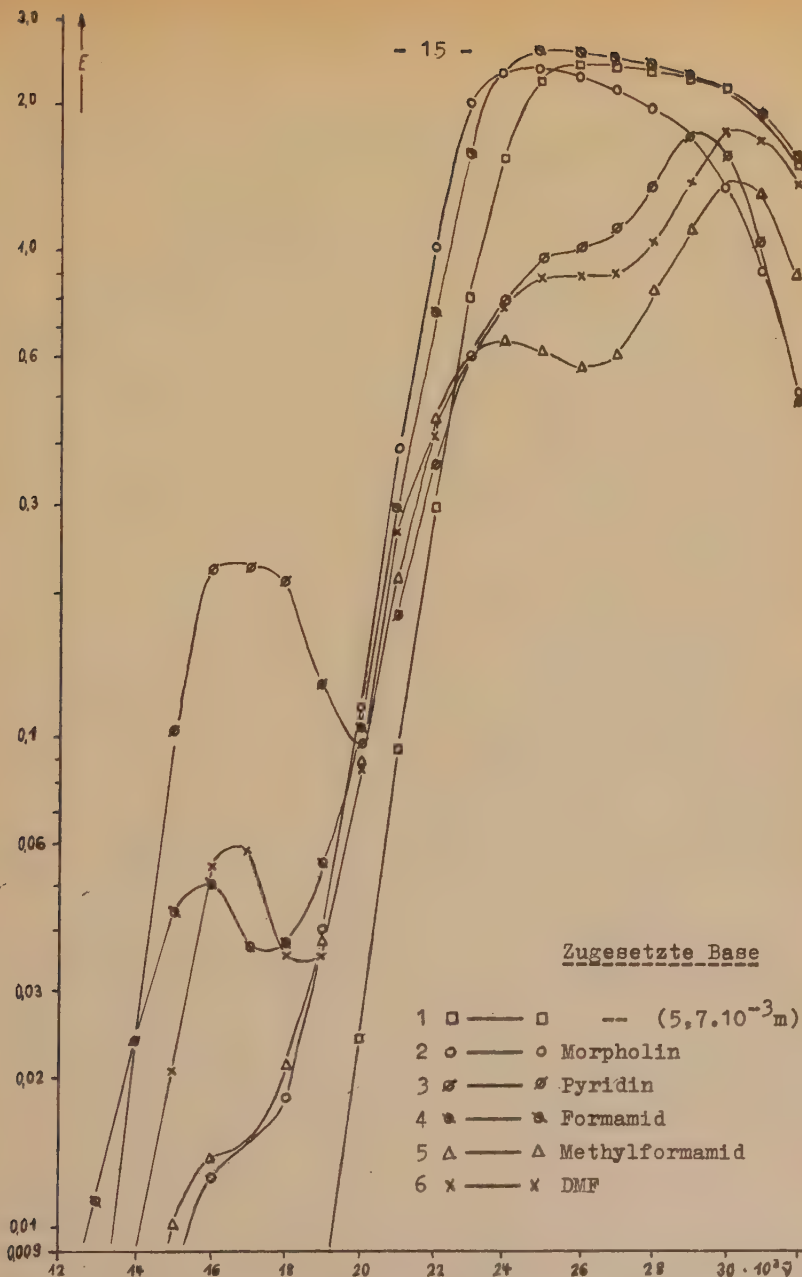


Abb. 4 : Extinktionen von Schwefel in wässrigen Ammonium-hydrosulfid-Amingemischen bei 20°C

II. Lösungen von Heptaschwefelimid

1. Zersetzung von S_7NH -Lösungen mit Piperidin

Zersetzt man 10 mg S_7NH in 10 ml Piperidin, so entsteht für etwa fünf Sekunden Grünfärbung, die in eine intensive Blaufärbung übergeht und die nach etwa einer Minute einer tiefen Rotfärbung weicht; kurz nach Einstellung der Rotfärbung wurde NH_3 -Entwicklung beobachtet, die von dem noch unzersetzten S_7NH -Bodenkörper durch die Lösung hochperlte. Dieser für Extinktionsmessungen zu rasch erfolgende Farbwechsel liess sich nach folgender Arbeitsweise geeignet phlegmatisieren und messen:

Man versetzt eine acetonische, $1,8 \cdot 10^{-3} M$ S_7NH -Lösung (1,7 mg S_7NH in 4 ml Aceton) mit 0,08 ml Piperidin (etwa 4 Tropfen zu 0,02 ml), durchmischt mittels eines schwachen Stickstoffgas-Stromes, der durch eine Kapillare strömt und misst sofort gegen eine S_7NH -Lösung gleicher Konzentration ohne Piperidin-zusatz. Wegen der anfänglich sehr raschen Veränderung der Gleichgewichte wurde Extinktion 1 in den Bereichen $\lambda_{\text{max}} = 15 - 20$ und $24 - 30$ mit zwei getrennten Proben bestimmt, während die Vermessung der Extinktionen 2, 3 u. 4 nach 3, 15 u. 30 Minuten erfolgte (vgl. Tab. 5 u. Abb. 5 S. 18 u. 19).

Ihre Charakteristik weist offenbar darauf hin, dass die Verschiebung der langwelligen Grenze des Absorptionsmaximums bei $\lambda_{\text{max}} = 29$ nach links auf Kosten des Maximums bei $\lambda_{\text{max}} = 17$ erfolgt; dies entspricht einer Abnahme der Konzentration von K-I zugunsten von K-II u. -III; analoge, aber umgekehrte Verhältnisse wurden bei Lösungen von Schwefel in Isopropylamin-Amingemischen (S. 6) beobachtet.

2. Zersetzung von S_7NH -Lösung mit KOH; Einwirkung von N_2 u. O_2

In 14 ml einer acetonischen, $6,5 \cdot 10^{-4} M$ S_7NH -Lösung (3,1 mg S_7NH in 20 ml Aceton) wurde zur Erzeugung der bekannten Blaufärbung ein Plätzchen KOH eingetragen und so lange umgeschüttelt (etwa 3 Sek.) bis eine nicht allzu intensive Färbung entsteht. Die Lösung wurde darauf vom KOH abdekantiert, in Anteilen zu 4,6 ml in drei 100 ml-Messkolben gegeben und jeweils mit 6,3 ml Aceton auf 10 ml verdünnt; man spülte Kolben 1 mit Stickstoffgas, Kolben 2 u. 3 mit Sauerstoffgas, sodass über den $3,0 \cdot 10^{-4} M$ S_7NH -Lösungen etwa 90 ml Stickstoff-bzw. Sauerstoffgas zu stehen kamen und schüttelte die drei Lösungen der Reihe nach jeweils eine Minute lang intensiv durch und bestimmte sofort die Extinktionen 1, 2 u. 3 gegen eine S_7NH -Lösung gleicher Konzentration ohne KOH-Zusatz. (vgl. Tab. 6 u. Abb. 6 S. 18 u. 20). Man schüttelte die Lösungen anschließend in entsprechender Folge noch zwei-bis dreimal gut durch und nahm die Messungen nach etwa 35 Minuten wieder auf, wobei Extinktion 4 wieder der Lösung 1 entsprach; auf die Vermessung der Lösungen 2 u. 3 nach etwa 40 Minuten wurde wegen Verschwindens der Blaufärbung verzichtet, die annähernd gleichzeitig mit der Entfärbung von Lsg. 1 stattfand; die Sauerstoffatmosphäre über den Lsgn. 2 u. 3 übte offenbar keinerlei stabilisierenden Einfluss auf die Blaufärbungen aus.

Die Extinktionen 1-4 zeigen die üblichen Absorptionsmaxima bei $10^3 \nu = 17$ u. 24 entsprechend der Gegenwart von K-I u. -II, während K-III nicht aufzutreten scheint. Die bei $10^3 \nu = 28$ angedeutete Bande wird nach Untersuchungen von H. ANSLINGER¹⁾ von unzersetztem S_7NH verursacht.

1) H. ANSLINGER, Dissertation Univ. München 1960

Tabelle 5

Extinktion von S_7NH -Lösung in Aceton nach Zusatz von Piperidin
in Abhängigkeit von der Zeit ($c = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$; $t = 20^\circ\text{C}$)

$\sqrt{v}$	Nummer der Extinktion in Abb. 5			
	1	2	3	4
12.10 ³		0,004	0,001	
13		0,007	0,001	
14		0,012	0,004	0,004
15	0,082	0,099	0,023	0,026
16	0,675	0,680	0,045	0,082
17	1,306	1,250	0,045	0,103
18	0,880	0,810	0,042	0,107
19	0,331	0,302	0,072	0,186
20	0,112	0,107	0,147	0,390
21		0,066	0,276	0,730
22		0,100	0,509	1,197
23		0,215	0,865	1,760
24	0,280	0,505	1,390	2,580
25	0,580	1,120	2,240	2,860
26	1,090	1,990	2,580	2,800
27	1,680	2,330	2,520	2,750
28	2,048	2,280	2,450	2,700
29	2,160	2,030	2,375	2,010
30	1,905	1,850	2,000	1,230
31		0,830	0,910	1,131

Tabelle 6

Extinkt. v. S_7NH -Lsg. in Aceton nach Zusatz v. KOH u. Einwirkung
von O_2 u. N_2 in Abhängigkeit von der Zeit ($c=3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$; $t=20^\circ\text{C}$)

$\sqrt{v}$	Nummer der Extinktion in Abb. 6			
	1	2	3	4
15.10 ³	0,033	0,012	0,007	0,003
16	0,247	0,089	0,043	0,025
17	0,510	0,186	0,090	0,054
18	0,356	0,138	0,071	0,046
19	0,144	0,061	0,035	0,026
20	0,056	0,025	0,016	0,016
21	0,029	0,015	0,011	0,013
22	0,039	0,016	0,016	0,021
23	0,139	0,049	0,055	0,063
24	0,288	0,097	0,108	0,125
25	0,272	0,095	0,102	0,117
26	0,164	0,060	0,059	0,067
27	0,104	0,039	0,034	0,041
28	0,087	0,032	0,023	0,031
29	0,068	0,024	0,019	0,029
30	0,044	0,008	0,006	0,026
31	0,090	0,023	0,018	0,033

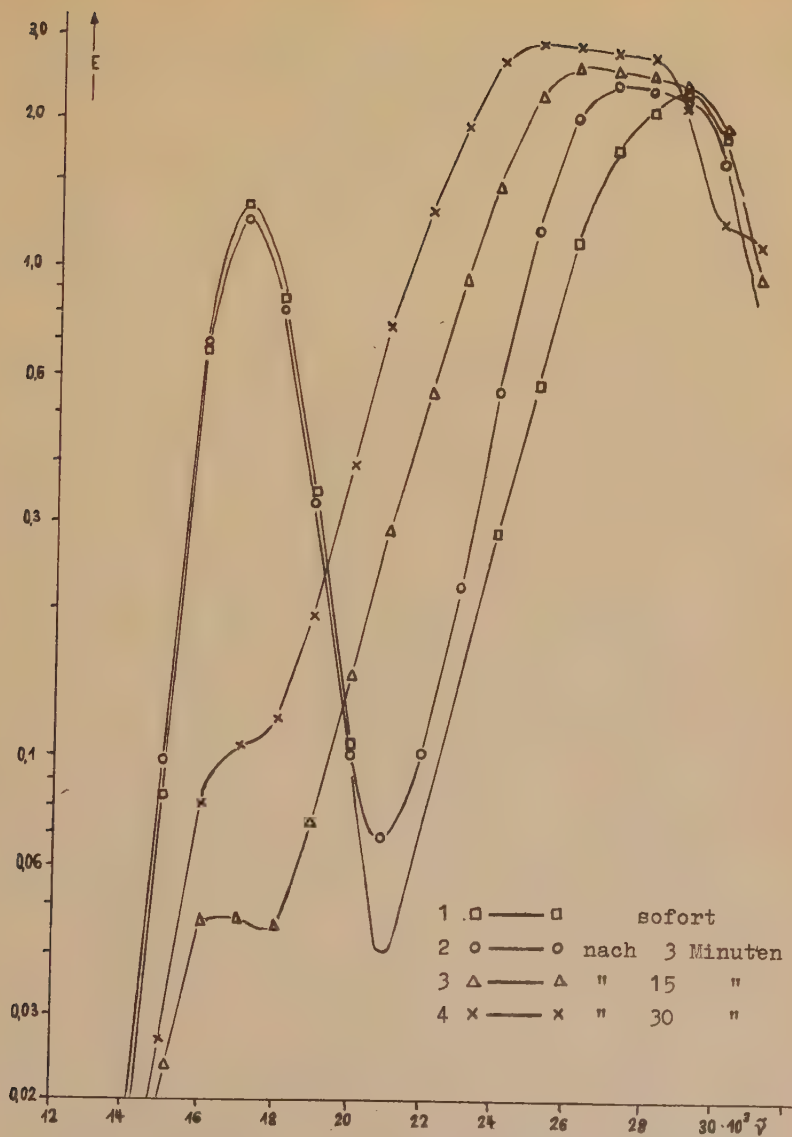


Abb. 5 : Extinktion von S_7NH -Lösung in Aceton nach Zusatz von Piperidin in Abhängigkeit von der Zeit
($c = 1,8 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $t = 20^\circ C$)

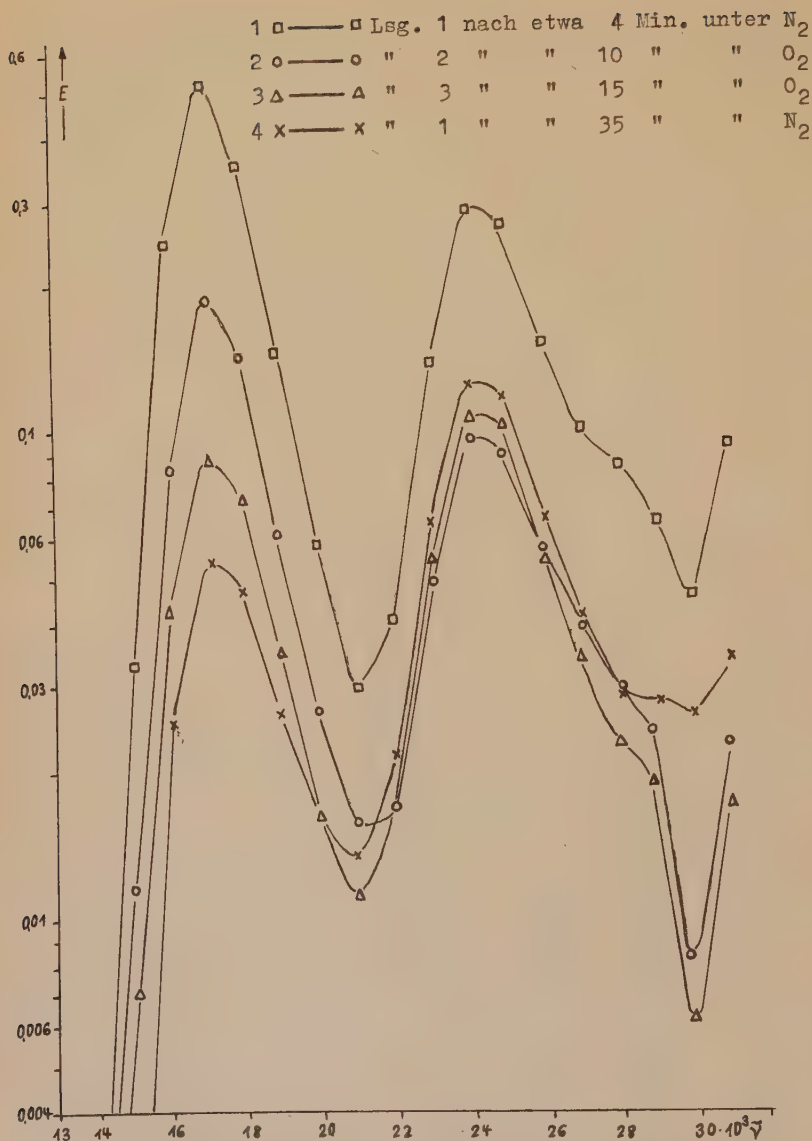


Abb. 6 : Extinktion von S_7NH -Lösung in Aceton nach Zusatz von KOH unter Einwirkung von O_2 und N_2
 ($c = 3,0 \cdot 10^{-4}$ mol/l; $t = 20^\circ C$)

III. Lösungen von Kaliumpolythionat in wässriger Ammoniumhydrogen- sulfid-Lösung

Bei der Darstellung verdünnter, bis $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$ -Lösungen in wässriger 6,42 m NH_4SH -Lösung ($\text{p}_\text{H} = 12,5$) (15 mg $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$ in 4,5 ml NH_4SH -Lsg (vgl.S. 13)) treten für wenige Sekunden intensive Gelbfärbungen auf, die nach folgendem Verfahren gemessen wurden:

Man wog in die Quarzküvette etwa 90 mg $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$ ein und überschichtete vorsichtig mit 4,5 ml NH_4SH -Lösung; mittels einer Kapillare, die auf den Küvettenboden reichte, wurde periodisch ein schwacher Stickstoffgasstrom durch die $7,4 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$ -Lösung geleitet, wodurch Aufmischung noch unzersetzten Bodenkörpers unter Nachstellung der Gelbfärbung eintrat, die im Vergleich zu einer 6,42 m NH_4SH -Lösung ohne Trithionatzusatz vermessen wurde (Extinkt. 1).

Stabiler und leichter messbar waren die Gelbfärbungen, die in einer $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$ -Lösung und einer $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6$ -Lösung in 6,42 m NH_4SH -Lsg. auftreten (18,5 mg $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$ u. 22,5 mg $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6$ in 4,5 ml NH_4SH -Lsg.) und deren Extinktion im Vergleich zu 6,42 m NH_4SH -Lsg. ohne Zusatz entsprechender Polythionate bestimmt wurde.

In Abb. 7 (S. 23) zeigt Extinktion 1 nur ein Maximum bei $\nabla = 30 \cdot 10^3$ (K-III) während Extinkt. 2 u. 3 bei $10^3 \nabla = 20 - 32$ dieselbe Charakteristik wie die Extinktion einer wässrigen Ammoniumpolysulfidlösung aufweist (vgl. Abb. 4 S. 15).

Tabelle 7

Extinktionen von Kaliumpolythionaten in wässriger 6,42 m NH_4SH -Lösung bei 20°C

Nummern der Extinktionen in Abb. 7			
$\bar{\nu}$	1	2	3
12.10 ³	0,099	0,416	0,249
13	0,104	0,402	0,233
14	0,114	0,377	0,210
15	0,124	0,350	0,192
16	0,132	0,326	0,173
17	0,142	0,314	0,170
18	0,146	0,334	0,186
19	0,154	0,369	0,231
20	0,168	0,452	0,365
21	0,192	0,696	0,785
22	0,237	1,326	1,890
23	0,315	2,520	2,930
24	0,419	2,950	2,900
25	0,562	2,900	2,840
26	0,712	2,800	2,760
27	0,814	2,720	2,690
28	0,973	2,650	2,610
29	1,522	2,550	2,520
30	1,920	2,370	2,320
31	1,644	2,105	1,980
32	1,238	1,582	1,487

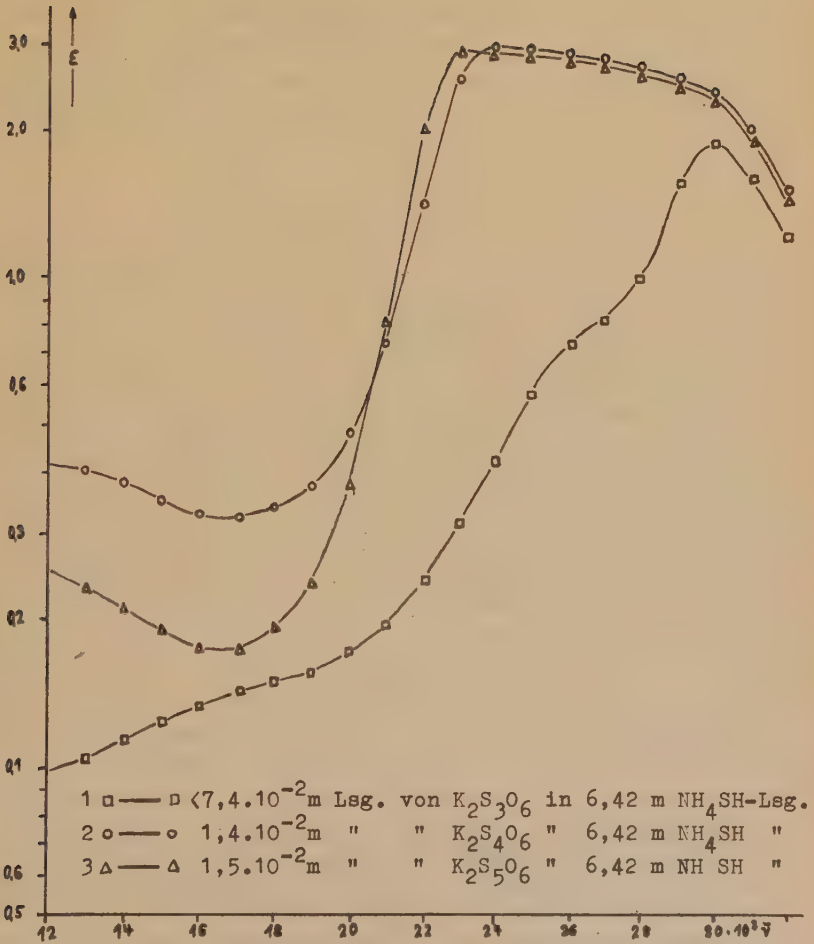
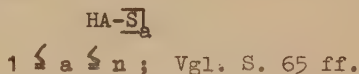


Abb. 7 : Extinktionen von Kaliumpolythionaten in wässriger 6,42 m Ammoniumhydrogensulfid-Lösung

IV. Deutung der Extinktionskurven

1. Farbeffekte bei Lösungen von Schwefel in Amingemischen

Nach Arbeiten von H. KREBS¹⁾ und H. BOCK²⁾ vermögen bestimmte Stickstoffbasen und andere geeignete Verbindungen mit freien Elektronenpaaren, Schwefelringe od.-ketten abzubauen. Dabei entstehen nach dem Abbauschema von P. D. BARTLETT u. G. MEGUERIAN³⁾ Verbindungen der Struktur



wobei $\overline{\text{S}}_a$ eine Kette mit a Schwefelatomen und HA| das nukleophile Reagens, z. B. OH^- , $\text{RR}'\text{NH}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ u. $(\text{CH}_3)_2\overline{\text{SO}}$ bedeutet. Entsprechend der relativen Elektronegativitäten (vgl. L. PAULING⁴⁾) der Bindungspartner A| u. $\overline{\text{S}}_a$ ist zu erwarten, dass ausser Molekülen mit kovalenter Bindung wie z. B. HS-CN oder $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\overline{\text{P}}\overline{\text{S}}$ noch Addukte mit sehr schwachen Bindungen auftreten können, bei denen das bindende Elektronenpaar z. B. des N- od. O-Atoms weitgehend in Richtung dieser Atome verschoben ist. Tatsächlich lassen sich ohne die Annahme sehr schwacher oder überhaupt fehlender Bindungen zwischen $\text{RR}'\text{NH}$ u. $\overline{\text{S}}_a$ die bei Lösungen von Schwefel in Amingemischen auftretenden Farbeffekte nicht erklären. Nimmt man nämlich an, dass die drei Absorptionsmaxima der Extinktionen 2 u. 1 in Abb. 1-3 ausschliesslich durch das Addukt $\text{RR}'\text{NH}-\overline{\text{S}}_a$ mit kovalenter N-S-Bindung zustande kommen, so setzen die Extinktionen, die nach dem Zusatz von $\text{R}_1\text{R}_1'\text{N}_1\text{H}$

-
- 1) H. KREBS u. E. F. WEBER, Z. anorg. Ch. 272, 292 (1953)
H. KREBS, E.F. WEBER u. H. BALTERS, Z. anorg. Ch. 275, 147 (1954)
- 2) H. BOCK, Dissertation Univ. München 1958
- 3) P. D. BARTLETT u. G. MEGUERIAN, J. Am. Soc. 78, 3710 (1956)
- 4) L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, II. Aufl.
Relat. Elektronegativitätswerte nach Tab. 11-3 (S. 64) :
P = 2,1; C = 2,5; S = 2,5; N = 3,0; O = 3,5;

gemessen werden (vgl. I, S. 4), die Bildung der Addukte $R_1R_1N_1H-S_a$ voraus, deren unbekannte Extinktionen gleicher Charakteristik sich mit denen von $RR'NH-S_a$ überlagern.

Die Konzentrations-u. Basizitätsverhältnisse der untersuchten Lösungen von Schwefel in Amingemischen schliessen jedoch die Bildung von $R_1R_1N_1H-S_a$ aus, da bei dem angewandten 10^2 - 10^4 -fachen Überschuss an $RR'NH$ in den zusatzfreien Amin-Schwefel-lösungen wegen vollständigem Abbau der S_8 -Ringe nur die Addukte $RR'NH-S_1$ auftreten, die dem später hinzukommenden $R_1R_1N_1H$ die Bildung von $R_1R_1N_1H-S_a$ weder durch Schwefelkettenabbau noch durch Verdrängung von $RR'NH$ unter Transaminierung wegen $K_b(RR'NH) > K_b(R_1R_1N_1H)$ gestatten. $R_1R_1N_1H$ -Zusatz könnte demnach (analog völlig inerten Lösungsmitteln) nur eine Abschwächung, keinesfalls jedoch eine Erhöhung der Extinktionsmaxima bewirken, die nach den vorliegenden Untersuchungen tatsächlich bei 10^{-3} beobachtet wird. Daraus folgt, dass unter den vorliegenden Bedingungen die Bildung von $R_1R_1N_1H-S_a$ nur dann möglich ist, wenn in den Addukten $RR'NH-S_a$ an Stelle kovalenter Bindungen zwischen N u. $\overline{S}$ entweder nur äusserst labile (durch BROWNSche Bewegung aufhebbare) VAN DER WAALS-Bindungen vorliegen oder $RR'NH$ u. $\overline{S}_a$ auf Grund schwacher Abstossungskräfte Stosspaare nach



bilden, wie sie z. B. von den Hg_2 -, He_2 -u. $(O_2)_2$ -Addukten bekannt sind¹⁾. Die Erwägung dieser beiden speziellen Bindungstypen ist deshalb notwendig, weil nach W. FINKELNBURG¹⁾ zwischen vdW-Molekülen u. Stosspaaren bis jetzt noch keine scharfe Grenze gezogen werden kann. Das Gl. (1) umschliessende Klammersymbol soll dabei ausdrücken, dass Stosspaare im Widerspruch zum üblichen Molekülbegriff als Einzelmoleküle aufgefasst werden können, obwohl sie aus zwei voneinander

1) W. FINKELNBURG, Einführung in die Atomphysik, 5. u. 6. Aufl. (1958); vgl. S. 385, 419 u. 422 (Lit.).

unabhängigen Komponenten bestehen; $RR'NH-\overline{S}_a$ drückt ihre maximale Annäherung beim Stoss aus, während $RR'NH + \overline{S}_a$ dem mittleren Abstand der Komponenten bei irgendeiner bestimmten Konzentration entspricht. Beide "Modifikationen" der Stosspartner bilden ein Gleichgewicht, das in komplizierter Weise von Konzentration, Temperatur, sterischen Faktoren u. den Kohäsionskräften zwischen dem freien Schwefel selbst abhängt. Da Gl. (1) freien Schwefel enthält, zieht dessen Polymerisationsneigung eine Mannigfaltigkeit von Schwefelketten undefinierter Kettenlänge nach sich, die wieder mit $RR'NH$ in Reaktion treten und unmessbar rasch abgebaut werden können. Betrachtet man demnach einen beliebigen Dissoziations-Polymerisationsvorgang des Schwefels nach Gl. (2)



(der automatisch erzwungen wird, sofern Gl. (1) existiert), so ist zu erwarten, dass dadurch im Zeitmittel grössere Abstände und kleinere Kohäsionskräfte zwischen dem Schwefel selbst auftreten, als sie vergleichsweise die S-S-Kovalenz aufweist. Die auf diese Weise gedehnten u. gelockerten Schwefelbindungen können als vdW-Bindungen aufgefasst werden, weil hier im Gegensatz zu Gl. (1) nur Anziehungskräfte möglich sind.

Unter diesen Voraussetzungen treten Lichtquanten in Amin-Schwefellösungen mit drei verschiedenen Bindungstypen in Wechselwirkung, die nach Abb. 1-3 (S. 8, 10 u. 12) im sichtbaren Spektralbereich drei Absorptionsmaxima hervorrufen und zur Annahme der Komponenten K-I, -II u. -III Veranlassung gaben. Sie absorbieren, wie noch näher ausgeführt wird, in der Reihenfolge S-S-Kovalenz $\overline{\nu} = 28-32$, K-III), S--S-vdW-Bindung $\overline{\nu} = 23-26$, K-II) u. N--S-Stosspaarbindung $\overline{\nu} = 16-18$, K-I) in immer langwelligeren Bereichen.

Dass K-I die Absorption bei $\overline{\nu} = 16-18$ verursacht, wird schon auf Grund des Fehlens einer Kovalenz zwischen $RR'NH$ u. $\overline{S}_a$ nahegelegt. Die Polarisierung des Stickstoffelektronenpaares in bezug auf ein ganz bestimmtes Energieniveau des S_a zur Zeit des

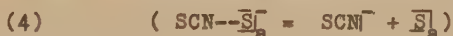
Stosses erfolgt deshalb sehr leicht u. findet unter minimalster Umordnung der Elektronenhüllen beider Partner statt. Da die Wechselwirkung der Elektronenpaare stets mit demselben äusseren Energieniveau des $\overline{S}_a$ erfolgt, wird immer an derselben Stelle des Spektralbereichs Absorption beobachtet, die somit von der speziellen Art des Teilchens unabhängig ist.

Dies wird durch die teilweise sehr intensiven Banden bestätigt, die durch $R_1R_1N_1H$ -Zusätze zu Amin-Schwefellösungen auftreten, weil dadurch Stoss paar (3)



entsteht, so dass sich die Absorptionen der N-u. N_1--S_a -Bindungen an derselben Stelle überlagern können.

In diesem Zusammenhang sind auch Extinktionsmessungen von H. ANSLINGER¹⁾ an KSCN-Schmelzen erwähnenswert, die bei Schwefelzusätzen schon bei Temperaturen $> 276^\circ C$ Absorptionsmaxima bei $10^3 \nu = 17$ u. 29 zeigen. Dabei entspricht die Bande bei $\nu = 17 \cdot 10^3$ wahrscheinlich der N--S-Bindung von Stoss paar (4)



dessen Bildung durch die schon bei Temp. $> 119^\circ C$ ($S_\lambda = S_\mu$) beginnende Aufspaltung des S_8 -Ringes ermöglicht wird, während die Bande bei $10^3 \nu = 29$ der S-S-Kovalenz zuzuschreiben ist.

Die statistisch viel weniger begünstigte Wechselwirkung der Schwefelkettenenden mit sich selbst (Gl. (2)) als mit dem Lösungsmittel erklärt das Fehlen des Absorptionsmaximums bei

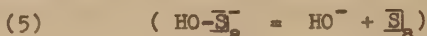
23-26, das deshalb offenbar der S--S-vdW-Bindung zuzuschreiben ist. Reine KSCN-Schmelze zeigt eine analoge Extinktion bei Temp. $> 347^\circ C$, da die Bildung nach Gl. (4) thermische Dissoziation von Rhodanid in Cyanid und freien Schwefel voraussetzt.²⁾

Nach obigen Ausführungen ist die Fähigkeit der Stoss paar zur

1) H. ANSLINGER, Dissertation Univ. München 1960 (S. 45 ff.)

2) H. LUX u. H. ANSLINGER, Angew. Ch. 73, 586 (1961)
 " " " , Chem. Ber. 94, 1161 (1961)

Lichtabsorption stark von sterischen Faktoren abhängig, da die Polarisierung des $\underline{S}_a$ nur bei entsprechender Annäherung der selbst ungefärbten Partner möglich ist. So zeigen z. B. Ammoniumpoly-sulfidlösungen (vgl. S. 13), in denen Gl. (5)



anzunehmen ist, erst nach dem Zusatz von $R_1R_1N_1H$ Blaufärbungen, da wahrscheinlich durch die Solvathülle von OH^- -Ion die Elektronenpaare des O-Atoms sich nur so weit dem $\underline{S}_a$ nähern können, dass S_N2 -Reaktionen an der S-S-Bindung ermöglicht werden aber keine Polarisierung des $\underline{S}_a$ stattfindet. Tatsächlich konnte H. ANSLINGER¹⁾ durch Zusatz von KOH-Spuren zu Glycerin-Schwefellösungen bei 160°C Blaufärbungen beobachten.

Auch das Fehlen jeder Beziehung zwischen dem Auftreten von Färbungen überhaupt und den im wässrigen Medium bekannten Dissoziationskonstanten der Stickstoffbasen dürfte sterische Ursachen haben, da z. B. Lösungen von Schwefel in fl. NH_3 ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$) bzw. in Diäthylamin ($K_b = 9,6 \cdot 10^{-4}$) tiefblau gefärbt bzw. farblos sind.

Obige Ausführungen sagen somit zusammenfassend aus, dass der Träger der Blaufärbung freier Schwefel ist, sofern seine Oktettlücke zum Sitz von Polarisationsvorgängen werden kann, die durch die freien Elektronenpaare geeigneter Moleküle bei entsprechender Annäherung an $\underline{S}_a$ möglich sind.

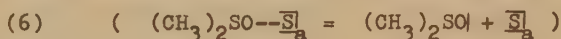
Da demnach Gln. (1) u. (3) für die Gelb-od. Rotfärbungen in Amin-Schwefellösungen nicht in Frage kommen, und die S-S-Kovalenz dem Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 28-32$ entsprechen dürfte, kann für die Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 23-26$ nur Gl. (2) zuständig sein. Dies ist auch zu erwarten, da Gl. (2) gedehnten u. gelockerten S-S-Kovalenzen entspricht, so dass Polarisierungen in Bezug auf tieferliegende Energieniveaus des Schwefels als vergleichsweise bei Gln. (1) u. (3) stattfinden, wodurch Gl. (2) in kurzwelligeren Bereichen als Gln. (1) u. (3) absorbiert

1) H. ANSLINGER, Dissertation Univ. München 1960; S. 9.

und sich ihr Maximum dicht an die langwellige Seite der S-S-Kovalenz anschliesst. Dies entspricht auch den Verhältnissen beim Schwefeldampf, der Rotfärbungen, aber keine Blaufärbungen zeigt; dabei entsteht Gl. (2) durch die thermischen Stösse. So kann man in Übereinstimmung mit den Farbänderungen zwischen $450-650^{\circ}\text{C}$ von orangerot über rot und hellrot nach gelb Einbau einer wachsenden Anzahl gedehnter und gelockerter Bindungen in den S_8 -Ring annehmen, wobei mit steigender Temperatur durch die Intensivierung der thermischen Bewegung schliesslich die gegenseitigen Kohäsionskräfte überwunden werden und die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der 8 S-Atome über Formen sich ständig verdickender u. vergrössernder Kreisinge unter Verminderung der Anzahl vdW-Bindungen durch vollständige Dissoziation in den angewandten Gefässraum entarten.

Dass in entsprechend konzentrierten Amin-Schwefellösungen schon bei Raumtemperatur ganz analoge Verhältnisse wie im Schwefeldampf vorliegen, wird durch den Intensitätsverlust der Absorption bei $10^{-3}\nu = 23-26$ zugunsten der Absorption bei $10^{-3}\nu = 16$ bestätigt, der nach $\text{R}_1\text{R}'_1\text{N}_1\text{H}$ -Zusätzen eintritt und einer Konzentrationsverminderung von Gl. (2) zugunsten von Gl. (1) u. (3) entspricht. Dies ist leicht einzusehen, weil durch die Konzentrationserhöhung der Stickstoffbasen der Entartungsgrad ring- u. kettenförmiger Gebilde hoher Aufenthaltswahrscheinlichkeit der S-Atome in das vorgegebene Lösungsvolumen grössere Werte annimmt; dabei wächst ihre mittlere Entfernung während die Kohäsionskräfte abnehmen. Der Schwefel verhält sich also wie ein *r e a l e s G a s* (dessen Verhalten sich bekanntlich bei ständig fallendem Druck immer mehr dem idealen Gaszustand annähert, bei dem ebenso die Kohäsionskräfte zwischen den Partikeln wegen ihrer grossen, mittleren Entfernungen vernachlässigt werden können), d. h. die Erhöhung der Stosszahlen von S_a mit $\text{RR}'\text{NH}$ u. $\text{R}_1\text{R}'_1\text{N}_1\text{H}$ vermindert notwendig die vdW-Bindungen des Schwefels, deren Konzentrationsverlust jedoch auf Kosten der S-S-Kovalenzen $10^{-3}\nu = 28-32$; K-III) gedeckt werden kann, sofern entsprechend hohe Konzentrationen ring- od. kettenförmigen Schwefels in den Lösungen vorliegen.

Beobachtungen, die diesen Überlegungen entsprechen, machte auch H. ANSLINGER (Diss. S. 36 ff.) an Lösungen von Kaliumpolysulfiden in Dimethylsulfoxyd bei verschiedenen Konzentrationen u. Temperaturen, wobei übereinstimmende Intensitätsveränderungen der Absorptionen bei $\lambda_{\text{max}} = 16$ u. 24 festgestellt wurden; dabei dürfte das Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 16$ dem Stosspar (6)



zuzuordnen sein.

Zusammenfassend kann aus obigen Ausführungen geschlossen werden, dass die Absorption bei $\lambda_{\text{max}} = 23-26$ durch Polarisation gedehnter u. aufgelockerter S-S-Kovalenzen verursacht wird, die durch Gl. (2) beschrieben werden und vdW-Bindungen entsprechen; Gl. (2) kann entweder nur in Gegenwart von Gl. (1) oder durch genügend starke, thermische Stösse entstehen.

Die Isolation dieser beiden unterschiedlich polarisierten Schwefelmodifikationen (K-I u. -II) in freier Form ist unmöglich, da beim Abziehen der Lösungsmittel ihre besonderen Charakteristika verschwinden. Für ihre chemische Untersuchung kommen deshalb nur Umsetzungen mit dem Lösungsmittel oder mit geeigneten, den Lösungen zugesetzten Stoffen B (vgl. S. 66) in Frage, die entweder mit der Oktettlücke am $\overline{S}_a$ od. mit dem Elektronenpaar am HA unter Blockierung der färbenden Funktion reagieren können.

Da die Existenz dieser Bindungstypen von der Länge der Schwefelketten völlig unabhängig ist, können sie beim Abbau von Schwefelringen od. -ketten u. Schwefelverbindungen durch HA auf allen Abbaustufen angenommen werden. Die Summation der dabei entstehenden Gleichungen ergibt nichts anderes als die einfachste u. einzig mögliche Verallgemeinerung der Abbauschemata von P. D. BARTLETT u. G. MEGUERIAN¹⁾ von der statischen auf die dynamische Gleichgewichtslage; d. h. das nach Abbau von Schwefel od. Schwefel-

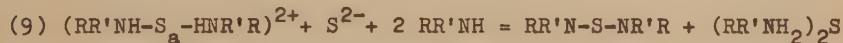
P) P.D. BARTLETT u. G. MEGUERIAN, J. Am. Soc. 78, 3710 (1956)
(Vgl. Eig. Diplomarbeit, S. 20)

verbindungen (unter Bildung von Endstoffen $\text{HA}-\underline{\text{S}}_{\text{a}}$ mit kovalenter od. koordinativer Bindung zwischen A u. $\underline{\text{S}}_{\text{a}}$ wie z. B. $\text{HS}-\text{CN}$ od. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PS}$) von links nach rechts verschobene u. dort statisch verharrende Gleichgewicht wird durch solche Teilchen HA wieder nach der Mittellage gerückt, die mit $\underline{\text{S}}_{\text{a}}$ auf Grund ihrer relativen Elektronegativitäten nur vdW-Bindungen od. Stosspaare bilden können, da deren freier Schwefel durch Polymerisation mit sich selbst oder mit den restlichen Abbauprodukten wieder die Ausgangsstoffe liefert.

Bei hohen Konzentrationen an OH^- od. $\text{RR}'\text{NH}$ ist ausserdem zu erwarten, dass an Schwefelringen od.-ketten ein beiderseitiger Abbauvorgang mit zwei gegeneinander laufenden Teilchen HA unter Bildung von Gl. (7) u. (8)

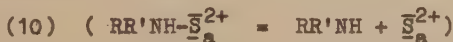


einsetzt, der z. B. für die Entfärbung von Amin-Schwefellösungen (S. 4 u. 6) unter Bildung von H_2S u. Schwefeldiamiden nach



verantwortlich sein kann.

Bei Gl. (7) u. (8) dürfte der aus Elektronenstoss-Versuchen¹⁾ ermittelte Wert von ± 560 kcal/g-Atom für die Reaktion $\text{S} = \underline{\text{S}}^{2+} + 2 \text{e}$ die Annahme gleichzeitiger, doppelseitiger Dissoziation nach Gl. (10) u. (11)

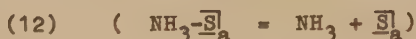


ausschliessen, da derartig hohe Aktivierungsenergien bei Lösungsreaktionen kaum angenommen werden können.

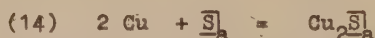
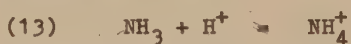
1) EUCKEN-WICKE, Grundriss d. Phys. Chem. Leipzig 1956 S. 485

2. Farbeffekte beim S_7NH -Abbau

Zersetzt man acetonische S_7NH -Lösungen (vgl. S. 16) mit OH^- od. $RR'NH$ ($K_b(RR'NH) > 1,8 \cdot 10^{-15} = K_b(NH_3)$), so entstehen je nach den Versuchsbedingungen sowohl intensive haltbare, als auch nur kurzzeitig in Erscheinung tretende Blaufärbungen, die durch Gl. (12)



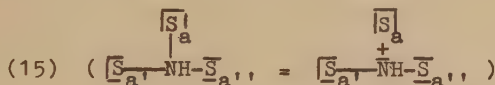
(bzw. durch Gl. (1) u. (12)) bewirkt werden, und deren Absorptionsmaximum bei $10^3 \lambda = 17$ liegt. Die chemische Charakterisierung der Komponenten von Gl. (12) zeigt extreme Säureempfindlichkeit (Elektronenpaar am N) und starkes Oxydationsvermögen (Oktettlücke am $\underline{S}_a$), was sich durch Zusatz weniger Tropfen 2n-HCl-Lösung wie durch suspendiertes Kupferpulver nachweisen lässt, die nach



spontanes Verschwinden der Blaufärbung durch Blockierung der färbenden Funktion bewirken. Die Annahme kolloiden Schwefels als Farbursache scheidet nach H. ANSLINGER (Diss. S. 59) sicher aus. Da aus den Lösungen das vom S_7NH -Abbau stammende NH_3 durch $RR'NH$ verdrängt wird, verschwindet Gl. (12) zugunsten von Gl. (2) u. der S-S-Kovalenz; die Konzentrationsverminderung der Stickstoffbasen bewirkt also A b n a h m e des Entartungsgrades ring-od. kettenförmiger Gebilde hoher Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der S-Atome in das vorgegebene Lösungsvolumen, was einer Zunahme an S--S-vdW-Bindungen u. kovalenten S-S-Bindungen (K-II u. -III) entspricht. Eine Stabilisierung und Vertiefung der Blaufärbung durch Sauerstoffgas, wie sie von M. H. M. ARNOLD¹⁾ beschrieben wurde, konnte nicht beobachtet werden.

1) M.H.M. ARNOLD, J.A.C. HUGILL u. J.M. HUTSON, J. Chem. Soc. (London) 1936, 1645

Lösungen von S_7NH in Dimethylsulfoxyd (DMSO) zeigen nach H. ANSLINGER (Diss. S. 6 u. S. 28) identische Extinktionen, wobei das Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 17$ offenbar durch Überlagerung der Absorptionen von Gl. (6) (S. 30) und Gl. (15)



zustande kommt (vgl. S. 26 u. 27), da DMSO die S-Kette des S_7NH vermutlich nur bis zu einem Bruchstück $\boxed{S_a} - NH - \boxed{S_a}$ abbaut. Diese Abbaureaktion verläuft langsam, wodurch die Absorption von K-II gegenüber von K-I u. -III zu Beginn der Zersetzung nur wenig in Erscheinung tritt, da die Wechselwirkung des anfänglich in geringer Konzentration vorliegenden freien Schwefels mit dem Lösungsmittel statistisch viel mehr begünstigt wird als mit sich selbst; dieselben Verhältnisse werden gegen Ende der Abbaureaktion beobachtet, da dann nur noch geringe S_7NH -Konzentrationen zur Verfügung stehen, während der freie Schwefel fast vollständig zu S_8 -Ringen polymerisiert ist, die offenbar in DMSO stabil sind.

3. Intermediäres Auftreten freien Schwefels beim Polythionat-Abbau

Vollzieht man den Abbau von Polythionaten (S. 21) bei $p_H = 12,5$ in Gegenwart eines Überschusses an S^{2-} , so bildet der dabei entstehende freie Schwefel Gl. (2) (S. 26) u. kovalente S-S-Bindungen, die starke, ineinander übergehende Absorptionsmaxima bei $\lambda_{\text{max}} = 23-24$ u. 30 (K-II u. -III) zeigen. Dabei trägt offenbar Sulfidion nicht zur Färbung bei sondern dient der Stabilisierung von Gl. (2), indem es die Bildung von S_8 -Bodenkörper verhindert bzw. dessen Auflösung bewirkt. Da bei $p_H > 9$ (vgl. M. GOEHRING¹⁾) Reaktion zwischen Sulfid-u. Sulfition

1) M. GOEHRING, Fortschr. d. chem. Forschg. 2, 444 (1952)
Gln. 6, 14a, 79 + 84; Lit. 83, 115.

unterbleibt, können in Fällen, bei denen die entstehenden Sulfitionen gegenüber dem freien Schwefel im Überschuss vorliegen (z. B. Trithionat), wegen deren Polymerisation zu Thiosulfat nur intermediäre Gelbfärbungen mit überschüssigem Sulfidion ergeben, wenn Hydroxylionen-Abbau angenommen wird, während die Annahme eines alleinigen Abbaues mit Sulfidion im Widerspruch zum Experiment bleibende Gelbfärbung ergeben müsste.

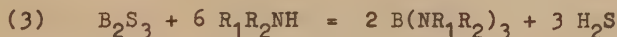
C. DARSTELLUNG VON BORSÄURE-TRISAMIDEN
AUS BORTRISULFID UND AMINEN

Neben verschiedenen, schon länger bekannten Verfahren^{1) 2)} zur Darstellung von Borsäure-trisamiden eignet sich besonders eine von A. DORNOW u. H. H. GEHRT³⁾ aufgefundene Darstellungsweise, nach welcher Amine mit BF_3 und einer beliebigen Grignard-Verbindung in ätherischer Lösung nach Gl. (1) u. (2)



zu Borsäure-trisamiden umgesetzt werden.

Eine noch einfachere, lösungsmittelunabhängige Synthese⁴⁾, die ausserdem extreme Bedingungen durch Anwendung hoher Reaktions-temperaturen gestattet, gelingt durch Umsatz von Bortrisulfid mit Aminen nach Gl. (3)



deren Anwendungsmöglichkeit in einem dem Rahmen dieser Arbeit entsprechenden Umfang nachstehend untersucht wird. Von den auf diese Weise dargestellten Borsäure-trisamiden sind Borsäure-trispiperidid u. Borsäure-trisdiisopropylamid bis jetzt noch unbekannt.

1. IR-Spektren

Die Vermessung der flüssigen bzw. festen Borsäure-trisamide erfolgte zwischen NaCl-Platten bzw. in Form von Presslingen (1 mg Festsubstanz / 150 mg KCL); dabei ist bei äusserst

1) CH. A. KRAUS u. E. H. BROWN, J. Am. chem. Soc. 52, 4414 (1930)

2) E. WIBERG u. K. SCHUSTER, Z. anorg. Ch. 213, 77 (1933)

3) A. DORNOW u. H. H. GEHRT, Angew. Ch. 68, 619 (1956)

" " , Z. anorg. Ch. 294, 81 (1958)

4) Eigene Diplomarbeit, Univ. München 1959

feuchtigkeitsempfindlichen Präparaten (z. B. Borsäure-trispiperidid) geringfügige Hydrolyse durch Wasserspuren aus der Luft oder den Alkalihalogeniden möglich.

Die erhaltenen Spektren, denen zu Vergleichszwecken die Spektren der entsprechenden Amine beigelegt sind, finden sich nachstehend bei den einzelnen Arbeitsvorschriften; die Wellenzahlen der B-N-Banden (in Abb. 9-13 Markierung durch Pfeil) entsprechen wahrscheinlich den in der folgenden Tab. 8 aufgeführten Werten.

Tabelle 8

Borsäure-trisamid	B-N-Bande $\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)
Bors.-trismethylanilid	1280
" -trisäthylanilid	1258
" -trispiperidid	1250
" -trisdiisopropylamid	1318
" -trisdi-p-butylamid	1280

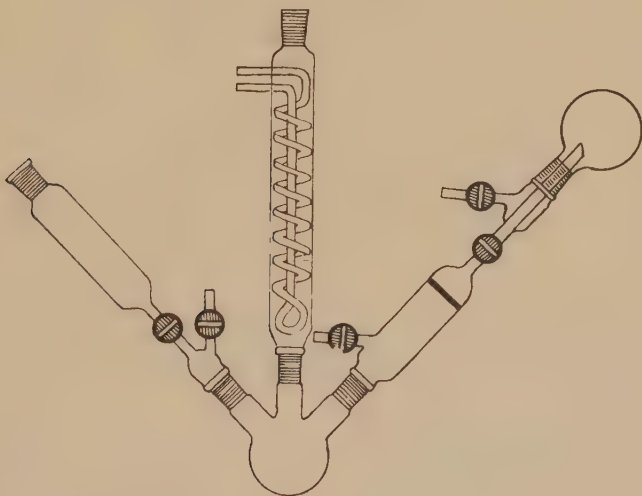
2. Experimentelle Durchführung

Das Bortrisulfid wurde nach G. BRAUER¹⁾ in einem SUPREMAX-Glasrohr (80 cm lang, 2,5 cm ϕ) dargestellt, dessen oberer Teil mit einigen Ausbuchtungen versehen war, um eine gute Turbulenz des H₂/H₂S-Gemisches über dem ausgebreiteten amorphen Bor zu erreichen. Die verwendeten Amine wurden destilliert, über KOH 2-3 Tage getrocknet und erneut fraktioniert. Die Umsetzungen nach Gl. (3) erfolgten in Bombenrohren mit einem Überschuss des Amins, so dass der Rohrinhalt flüssig blieb und sich leicht entleeren liess. Das Bombenrohr musste in der Regel vor dem Öffnen mit Aceton-Trockeneis gekühlt werden, da es unter H₂S-Druck stand. Die Aufarbeitung erfolgte je nach der Art des

1) G. BRAUER, Handbuch der präparativen anorgan. Chemie, Stuttgart: F. Enke 1954, S. 271 u. 590

Amins nach zwei verschiedenen Methoden. Kristallisierte Borsäure-trisamide, die nicht mit festem $(R_1R_2NH_2)_2S$ vermischt waren, wurden in N_2 -Atmosphäre abgesaugt, auf einem Tonteller im Stickstoffkasten abgepresst und unter trockenem u. reinem Stickstoff aus Toluol od. Benzol umkristallisiert. Dazu wurde die in Abb. 8 dargestellte Apparatur benutzt.

Abb. 8



Waren die Borsäure-trisamide mit Ammoniumsalzen vermischt od. bei Z.T. flüssig, so wurden die Bombenrohre mit ihrem oberen Teil mittels Asbestpapier und Pizein in eine NS-35-Hülse vakuumdicht eingekittet. Der obere Teil des Bombenrohres wurde dann abgesprengt und sofort mittels eines NS-35/NS-14,5-Reduzierstücks an die H.V.-Apparatur angeschlossen, um überschüssiges Amin und flüchtige Ammoniumsalze abzuziehen. Das als Rückstand verbleibende Borsäure-trisamid wurde anschließend dem Bombenrohr entnommen und im Vakuum der fraktionierten Destillation unterworfen.

3. Arbeitsvorschriften

a) Borsäure-trismethylanilid

0,014 mol B_2S_3 (1,66 g) und 0,17 mol $C_6H_5NH-CH_3$ (18,36 g bzw. 18,6 ml) wurden im Bombenrohr 6 Stunden auf $150^\circ C$ erhitzt. Aus der gelben Lösung schied sich ein Kristallbrei von farblosen, derben Nadeln ab. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Toluol lag der Schmelzpunkt bei $209-210^\circ C$, nach A. DORNOW (vgl. 3) S. 35): $210^\circ C$. Ausbeute 6,07 g = 66% d. Th. Zur Borbestimmung wurden 2 Substanzproben mit Methanol u. konz. H_2SO_4 destilliert u. der Mannittitration unterworfen.

	Gew.-% B	Molekulargewicht
Probe 1	3,30	333 (aus C_6H_6)
Probe 2	3,31	336 "
ber.	3,27	329,25

$B(C_6H_5N-CH_3)_3$ bildet farblose Nadeln, die gegenüber Wasser bemerkenswert hydrolysebeständig sind.

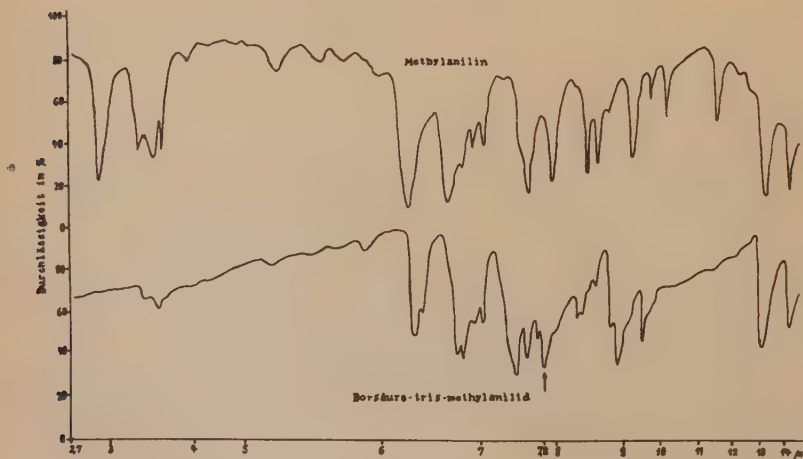


Abb. 9 : IR-Spektren von $C_6H_5NH-CH_3$ und $B(C_6H_5N-CH_3)_3$

b) Borsäure-trisäthylanilid

0,0137 mol B_2S_3 (1,62 g) und 0,16 mol $C_6H_5NH-C_2H_5$ (19,32 g od. 20,0 ml) wurden im Bombenrohr 6 Stunden auf $150^{\circ}C$ erhitzt. Nach dem Abkühlen schieden sich im Verlauf von etwa 24 Stunden aus der leicht gelbbraunen Lösung grössere Kristalle in Form farbloser Tafeln ab. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Toluol lag der Schmelzpunkt der weissen, leicht bläustichigen Kristalle bei $164^{\circ}C$ (nach A. DORNOW: $164-165^{\circ}C$). Ausbeute 1,15 g = 11,3 % d. Th.

	Gew.-% B	Molekulargewicht
Probe 1	2,8	368 (aus C_6H_6)
Probe 2	2,9	372
ber.	2,91	371,3

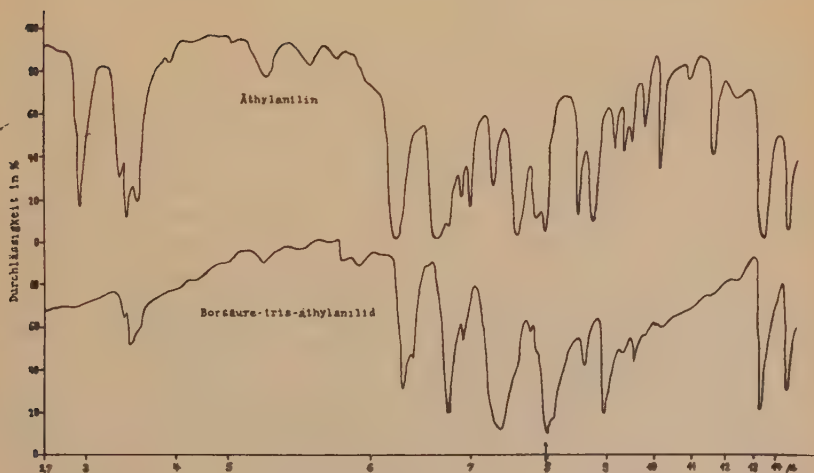


Abb. 10 : IR-Spektren von $C_6H_5NH-C_2H_5$ und $B(C_6H_5N-C_2H_5)_3$

c) Borsäure-trispyrrolidid

B_2S_3 reagiert schon bei Z.T. mit C_4H_9N unter Bildung intensiv blaugrüner Färbungen äusserst heftig, so dass die Reaktion durch Abkühlen mit fl. Luft periodisch gemässigt wurde; dabei entstand eine blassgelbe Flüssigkeit, die im Einschlussrohr zunächst 6 Stunden auf $80-90^\circ C$ erhitzt wurde. Nach dem Abkühlen konnte jedoch keine Kristallisation beobachtet werden. 14-stündiges Nacherhitzen auf $150^\circ C$ und mehrtägiges Stehen bei Z.T. liess die klare, gelbe Lösung unverändert. Beim Öffnen des Bombenrohres bei Z.T. war keinerlei H_2S -Druck festzustellen; die Lösung hatte jedoch einen äusserst widerlichen Geruch. Die Aufbereitung geschah durch fraktionierte Destillation. Es wurde bei Kp. $88-89^\circ C$ 91,5 % des eingesetzten Pyrrolidins zurück-erhalten. Der Rückstand hatte honigartige Konsistenz u. blähte sich bei weiterem Erhitzen bis $250^\circ C$ (0,001 Torr) stark auf. Das entstehende, glasartige Produkt zeigte weder einen Schmelzpunkt noch H_2S -Entwicklung bei der Hydrolyse mit Wasser. Die qualitative Analyse zeigte Bor, Schwefel und wenig Stickstoff.

d) Borsäure-trispiperidid

0,0085 mol B_2S_3 (etwa 1 g) werden mit 0,1 mol Piperidin (etwa 9,9 ml) 3 1/2 Stunden auf $150^\circ C$ erhitzt. Nach dem Abkühlen zeigten sich an der Innenwandung des Bombenrohres etwa 1 mm breite und bis zu 120 mm lange, farblose Nadeln von Piperidiniumsulfid. Nach dem Abziehen des überschüssigen Piperidins u. Piperidiniumsulfids hinterblieb ein weisser Rückstand, der bei $116-117^\circ C$ und 0,001 Torr (Aluminiumblock-Temperatur $135-140^\circ C$) destillierbar ist und in der Vorlage erstarrt. Die so dargestellte Substanz ist schwefelfrei und äusserst feuchtigkeitsempfindlich. Nach vollzogener Hydrolyse liessen sich jedoch Borsäure und Piperidin nicht nebeneinander titrieren. Auf Grund des durch Verbrennung ermittelten Stickstoffwertes wurde die Menge des Piperidins bestimmt. Eine genaue Molekulargewichtsbestimmung gelang nur in völlig feuchtigkeitsfreiem Benzol unter trockenem u. reinem Stickstoff.

	Gew.-% N	Gew.-% B	Molekulargewicht
Probe 1	15,8	4,1	265 (aus C_6H_6)
Probe 2	15,7	4,0	267 "
ber.	15,8	4,1	263

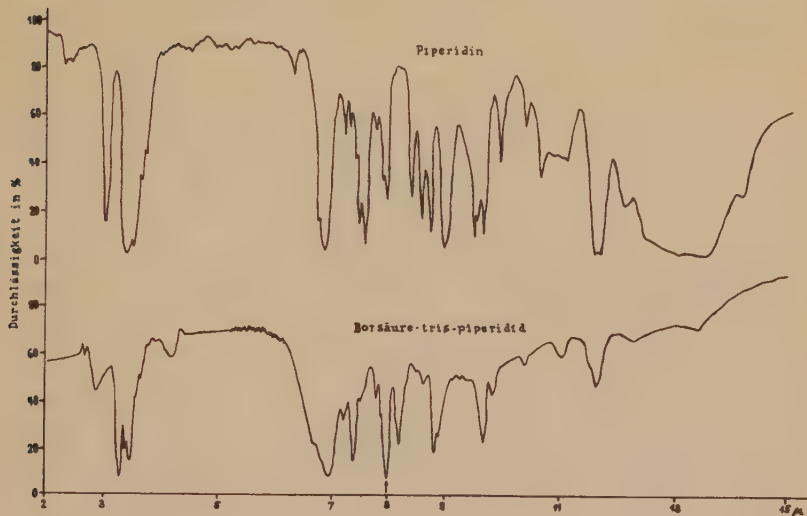


Abb. 11 : IR-Spektren von $C_5H_{11}N$ und $B(C_5H_{10}N)_3$

e) Borsäure-trisdiisipropylamid

0,026 mol B_2S_3 (2,66 g) und 0,32 mol Diisopropylamin (32,4 g od. 45,0 ml) wurden im Bombenrohr eingeschlossen. Es trat schon bei Raumtemperatur Reaktion ein, was sich durch die Abscheidung farbloser, derber Kristalle nach Verlauf von etwa 2 Stunden anzeigte. 6-stündiges Erhitzen auf $85-90^\circ C$ beendete die Reaktion unter Abscheidung grosser Mengen von Kristallen. Beim Öffnen des Rohres entwich kein Schwefelwasserstoff. Nach

dem Abpumpen aller leicht flüchtigen Stoffe hinterblieb ein gelber Rückstand, aus dem bei der H.V.-Sublimation das gelbliche Diisopropylammoniumsulfid zwischen 150-170°C (0,001 Torr) absublimierte, dem zwischen 200-205°C (0,001 Torr) das Trisamid folgte. Es wurde aus Toluol umkristallisiert und erwies sich als schwefelfrei. Ausbeute: 2,03 g = 81% d. Th. Nach vollzogener Hydrolyse mit 4n-NaOH-Lösung liess sich die Base leicht abdestillieren u. mit n/10 HCl-Lösung titrieren.

	Gew.-% N	Gew.-% B	Molekulargewicht
Probe 1	13,40	3,41	314,0 (C ₆ H ₆)
Probe 2	13,38	3,40	309,5 "
ber.	13,49	3,47	311,38

Borsäure-trisdiisopropylamid $B(N(C_3H_7)_2)_3$ bildet derbe, gelblichweisse Quader; Fp.: 170-171°C.

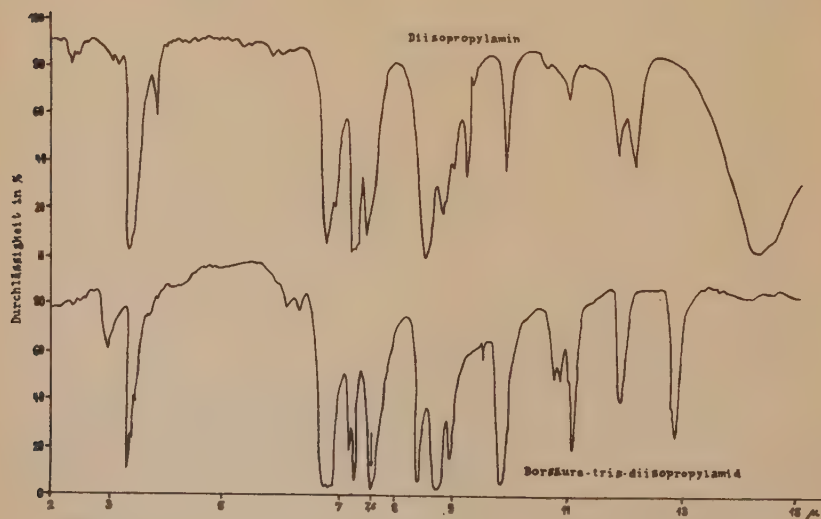


Abb. 12 : IR-Spektren von $NH(CH(CH_3)_2)_2$ und $B(N(CH(CH_3)_2)_2)_3$

f) Borsäure-trisdi-n-butylamid

0,0089 mol B_2S_3 (1,05 g) und 0,145 mol Di-n-butylamin (18,7 g od. 25,0 ml) wurden im Bombenrohr eingeschlossen. Schon kurz nach dem Zusammengeben der Komponenten erschienen an der Rohrwandung eisblumenartige Kristalle. Nach 4-stündigem Erhitzen auf $150^{\circ}C$ war der gesamte Rohrinhalt in Form farbloser Nadeln fest durchkristallisiert. Beim Öffnen war kein Schwefelwasserstoff-Druck vorhanden. Anschliessend wurde das Di-n-butylammoniumsulfid im H.V. abgezogen und der Rückstand zunächst unter Stickstoff bei 12 Torr destilliert.

Fraktion I : Sehr wenig farbloses Destillat; Kp.: $31-33^{\circ}C$ (12 mm)

Fraktion II: Überschüssiges Amin Kp.: $57-59^{\circ}C$ "

Der Rückstand dieser Destillation war ein dunkles, graubraunes Öl, in welchem B u. S nachweisbar waren; er wurde anschliessend im H.V. bei 0,001 Torr destilliert.

Fraktion III: Farbl. Öl; Kp.: $157-162^{\circ}C/0,001$ Torr; $n_{19}=1,468$

Fraktion IV : Blassgelbes Öl; Kp.: $162-170^{\circ}C/0,001$ Torr; $n_{19}=1,470$

Fraktion III u. IV, die laut Brechungsindex identische Stoffe sind, wogen 4,6 g = 65 % d. Th. Nach vollzogener Hydrolyse mit 4n NaOH-Lösung liess sich die Base leicht abdestillieren und mit $n/10$ HCl-Lösung titrieren;

	Gew.-% N	Gew.-% B	Molekulargewicht
Probe 1	10,6	2,7	403 (C_6H_6)
Probe 2	10,5	2,6	398 "
ber.	10,625	2,735	395,54

Borsäure-trisdi-n-butylamid ist ein farbloses Öl von muffigem Geruch.

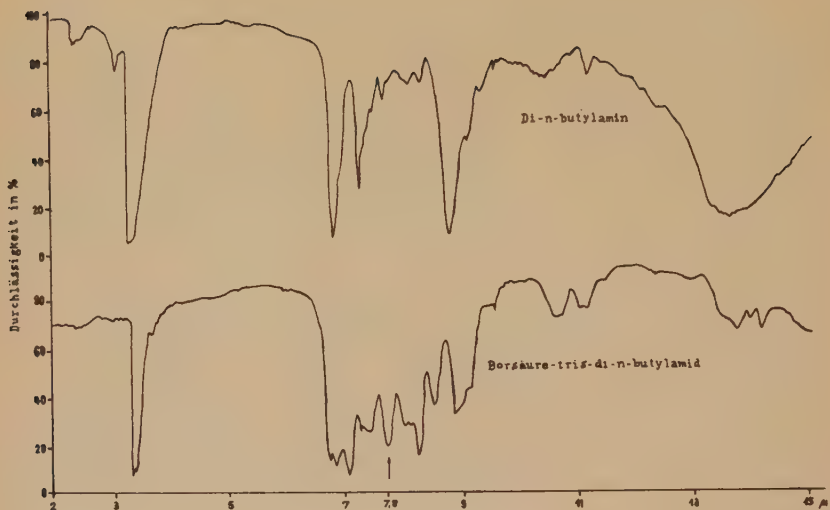


Abb 13 : IR-Spektren von $\text{H}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ und $\text{B}(\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2)_3$

4. Zusammenfassung

Borsäure-trisamide des Typs $\text{B}(\text{NR}_1\text{R}_2)_3$ sind durch Umsatz von Bortrisulfid mit sekundären Aminen recht gut zugänglich. Besonders geeignet scheint diese Methode für aromatische Amine zu sein, deren Borsäuretrisamide auf Grund ihres guten Kristallisationsvermögens leicht isolierbar sind; ausserdem tritt zwischen dem bei der Umsetzung freiwerdenden Schwefelwasserstoff und aromatischen Aminen wegen deren gegenüber aliphatischen Aminen zumeist stark herabgesetzten Basizität keine Ammoniumsalzbildung ein, die bei der Aufarbeitung stören können.

Da die Reaktionen teilweise schon bei Raumtemperatur anlaufen,

wird empfohlen, weitere Umsetzungen in einer Rückflussapparatur (Abb. 8, S. 37) unter trockenem Stickstoff und völligem Feuchtigkeitsausschluss vorzunehmen. Dabei lässt sich durch Bestimmung des durch den Rückflusskühler strömenden Schwefelwasserstoffgases (z. B. durch Einleiten in wässrige CdSO_4 -Lösung) das Ende der Reaktion bestimmen.

D. UMSETZUNGEN VON AMIN-SCHWEFELLÖSUNGEN MIT METALLEN
UND METALLSULFIDEN. SPEKTRENVERGLEICHE.

1. Qualitative Beobachtungen

Sowohl Ag- als auch Cu-Pulver reagieren mit Amin-Schwefellösung rasch unter Bildung der entsprechenden Sulfide; die Bildung von Quecksilbersulfid aus dem Metall verläuft hingegen etwas langsamer; die gebildeten Metallsulfide reagieren schon bei Raumtemperatur mit den Amin-Schwefellösungen weiter, wobei sich je nach Wahl des Amins (z. B. mit Piperidin) zwei flüssige Phasen bilden, die beide rot und völlig klar sind. Die untere, schwerere Schicht enthält fast das gesamte Metall. Ganz analog, aber langsamer reagieren auch CdS u. WS_3 .

Setzt man dieselben Metallsulfide nur mit Piperidin oder einem Gemisch aus Piperidin u. Dipiperidiniumsulfid um, so tritt keine Auflösung ein. So wurden 8,6 mmol HgS (etwa 1 g), 6,3 mmol Cu_2S (etwa 1 g), 4,0 mmol Ag_2S (etwa 1 g), 6,9 mmol CdS (etwa 1 g) u. 5,4 mmol WS_3 (etwa 1,5 g) sowohl mit 0,07 mol Piperidin (etwa 6 g od. 7,0 ml) als auch mit einem Gemisch aus 0,042 mol Piperidin (etwa 3,6 g od. 4,2 ml) und 0,014 mol Dipiperidiniumsulfid (etwa 2,86 g; aus 0,028 mol Piperidin (2,38 g od. 2,8 ml) u. 0,014 mol fl. H_2S (0,48 g od. 0,3 ml bei $-78^\circ C$)) 24 Stunden bei $30^\circ C$ u. 48 Stunden bei $300^\circ C$ behandelt. Dabei trat bei $300^\circ C$ ausser der Umwandlung von schwarzem HgS in rotes keinerlei Reaktion ein. Die Ausgangsstoffe wurden quantitativ zurückgewonnen.

Die Auflösung der Metalle und Metallsulfide in Amin-Schwefellösung kommt demnach weder durch die Stickstoffbasen noch durch Thiosalzbildung zustande.

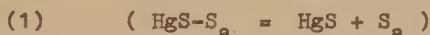
2. Nähere Charakterisierung der Reaktionsprodukte

a) durch Kristallisation

Trotz zahlreicher, langwieriger Versuche gelang es bisher nur beim HgS, aus der schweren Ölphase nach der im folgenden ge-

gegebenen Vorschrift, ein kristallisiertes Produkt zu gewinnen: Man trägt in einen 250-ml-Dreihalskolben 2 g der schweren Ölphase ein und gibt unter Rühren langsam 50 ml n-Butanol zu. Dabei löst sich das Öl vollständig unter Bildung einer intensiv orangeroten Flüssigkeit. Im Verlauf weniger Tage entstehen bei 0°C oft säulenförmige, meist aber unregelmässig ausgebildete, bis 2 mm lange Kristalle von gelber Farbe, vermischt mit wenig α -Schwefel. Das Kristallisat kann unter dem Mikroskop leicht mechanisch getrennt werden.

Verwendet man bei der Auflösung des Öls zuviel n-Butanol, so zersetzt sich die äusserst labile Verbindung in HgS u. Schwefel; hier scheinen demnach dieselben konzentrationsabhängigen Kohäsionskräfte wie zwischen dem freien Schwefel in Amin-Schwefellösungen (vgl. S. 29) vorzuliegen, so dass Gl. B-(1) (S. 25) ausser Gl. B-(2) (S. 26) noch Gl. (1)



erzwingt, wobei die Bindung zwischen HgS u. S_a gleichfalls als vdW-Bindung aufgefasst werden kann. Ob diese Annahme der Wirklichkeit entspricht, lässt sich nur durch Spektrenvergleichung entscheiden, während eine Isolation dieser Verbindung (vgl. S. 30) nicht möglich ist. Tatsächlich gelang es bis jetzt nicht, völlig basenfreie Körper zu isolieren; im Vakuum-Exsiccator bei Raumtemperatur über Al_2S_3 zersetzen sich die Präparate alsbald, wobei HgS, vermischt mit Schwefel zurückbleibt.

Die Bestimmung des Stickstoffs erfolgte durch Verbrennung, die des Schwefels nach CARIUS. Zur Quecksilberbestimmung wurden die Kristalle in einem Gemisch von 2 Vol. Äthanol mit 1 Vol. Dimethylformamid gelöst. Beim Erwärmen dieser Lösung auf etwa 50°C fiel alles Quecksilber in Form von Quecksilbersulfid, vermischt mit wenig Schwefel aus. Man nutschte ab, wusch wiederholt mit CS_2 aus, trocknete etwa 1 Stunde bei 60°C und wog. Zwei verschiedene Präparate lieferten

folgende Analysenwerte

Tabelle 9

Präpa- rat	Gew.-% N	entspr. Gew.-% Piperidin	Gew.-% S aus BaSO ₄	Gew.-% Hg aus HgS	Hg : S
1	5,44	33,46	41,75	19,24	1 : 14
2	1,86	11,30	52,29	34,60	1 : 12

Nachdem sich herausstellte, dass die Kristalle stark schwankende Mengen Piperidin enthielten, wurde auf weitere Kristallisationsversuche verzichtet. Es gelang nicht, die Substanzen durch Umkristallisieren zu reinigen, da alsbald Zersetzungserscheinungen unter HgS-Abscheidung auftraten. Versuche zur Molekulargewichtsbestimmung scheiterten an der Lösungsmittelfrage. Die oben angeführten Gesamtanalysen von zwei Substanzproben ergaben ein Verhältnis Hg : S, das mit abnehmendem Piperidingehalt deutlich kleiner wird. Wenn man von der Annahme ausgeht, dass der Piperidingehalt zufälliger Natur ist, kann man graphisch auf den Piperidingehalt Null extrapolieren; dabei ergibt sich das Verhältnis von Hg : S wie 1 : 8,7. Obwohl diesem Wert nur geringe Bedeutung beigemessen werden kann, ist es auffällig, dass er dem Verhältnis HgS : S = 1 : 8 sehr nahe kommt.

Versuche, die Kristalle röntgenographisch zu charakterisieren, führten bis jetzt zu keinem brauchbaren Ergebnis, da eine sehr starke Schwärzung des Untergrundes auftrat.

Abb. 14 zeigt IR-Aufnahmen der Präparate; dabei traten weder während der Vermessung noch bei der Herstellung der Presslinge Zersetzungen unter HgS-Abspaltung ein. Beide Spektren unterscheiden sich bei $\mu = 6,3$ u. 10,8 und zeigen ausser neuen, starken Banden bei $\mu = 9,2$ u. 10,2 die charakteristischen Banden von Piperidin und Piperidin-Schwefellösung (vgl. Abb. 20, S. 57).

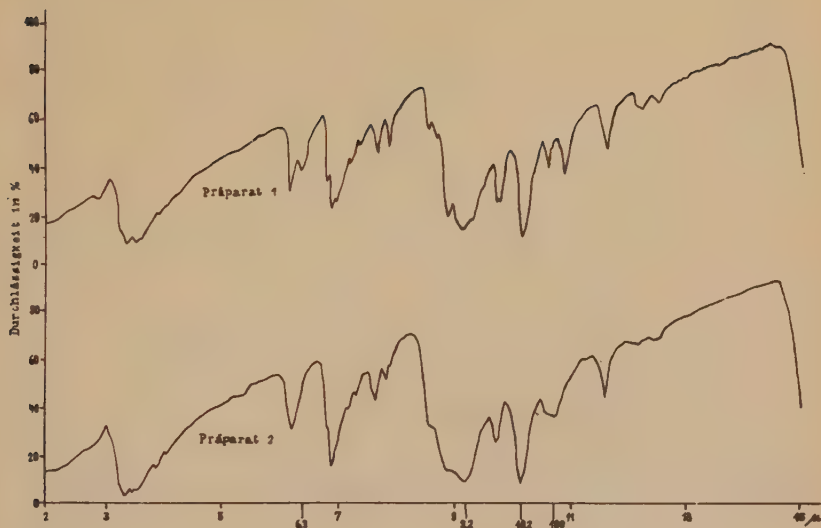
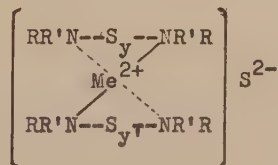


Abb. 14: IR-Spektren kristalliner Präparate aus butanolischen Lösungen der HgS-Ölphase

Ein Vergleich mit dem IR-Spektrum des $\text{Hg}(\text{NS}_7)_2$ (Abb. 15) (Darst. vgl. M. GOEHRING¹⁾) macht die Annahme unwahrscheinlich, dass die Präparate Metallthionitrosylate nachstehender Struktur



sein könnten.

1) M. GOEHRING, Ergebnisse u. Probl. d. Chem. d. Schwefel-Stickstoff-Verbindungen; Berlin 1956.

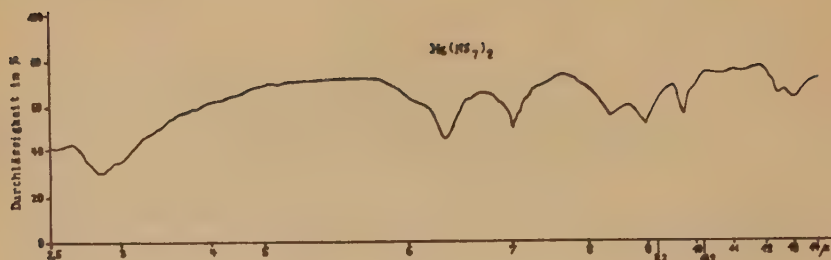


Abb. 15: IR-Spektrum von $\text{Hg}(\text{NS}_7)_2$ (NaCl-Pressling)

b) durch Auflösungstitation

Ag_2S , CdS u. WS_3 lösen sich erst nach tage-bis wochenlangem Stehen in Piperidin-Schwefellösung. Die Versuche wurden so durchgeführt, dass in 50 ml-Schliffflaschen jeweils 1 g des Sulfids eingetragen und mit 30 ml Piperidin-Schwefellösung (Molverh. 1 : 1) überschichtet wurde; man spülte mit trockenem, reinem Stickstoff nach und verschloss sorgfältig. Die sich nach einiger Zeit bildenden Öle wurden abpipettiert und qualitativ durch Zersetzung mit 2n-HCl u. NaOH-Lösung auf ihren Metallsulfidgehalt geprüft. Auf eine quantitative Analyse der Öle wurde verzichtet, da die Öle selbst Schwefel klar zur Auflösung brachten und die Kenntnis der Verteilungsgleichgewichte beider Phasen keinen Beitrag zum Nachweis der Bindung zwischen Metallsulfid, Schwefel u. Piperidin leisten kann.

Abb. 16 zeigt die IR-Aufnahmen der einzelnen Ölphasen, die in dünner Schicht zwischen NaCl-Platten vermessen wurden. Alle drei Spektren sind untereinander identisch und ausser einer schwächeren Bande bei $\mu = 10,2$ bis auf unwesentliche Abweichungen auch mit den Spektren von Piperidin u. Piperidin-Schwefellösung (S. 57) identisch.

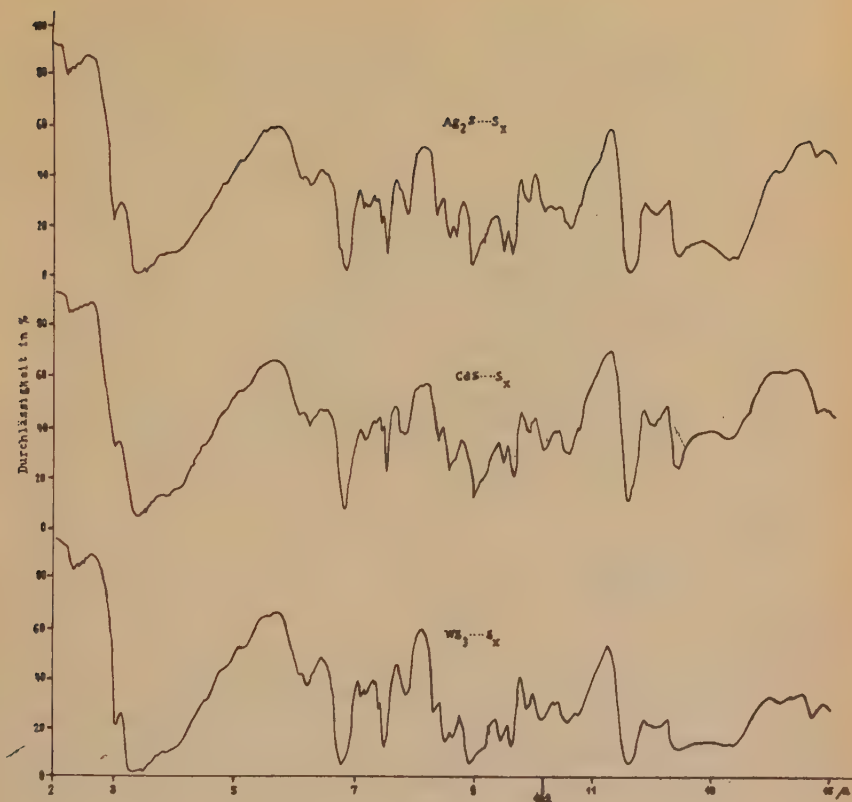


Abb. 16: IR-Spektren der Ag_2S -, CdS - u. WS_3 -Ölphase in Piperidin-Schwefellösung (Molverh. 1 : 1)

Da sich HgS von allen untersuchten Metallsulfiden am raschesten auflöst, ergab sich die Möglichkeit festzustellen, wieviel Schwefel in Gegenwart von überschüssigem Piperidin notwendig ist, um eine gegebene Menge HgS in Lösung zu bringen. Die Versuche wurden in Form einer Titration mit der in Abb. 17 dargestellten Apparatur ausgeführt. Der Reaktionskolben A ent-

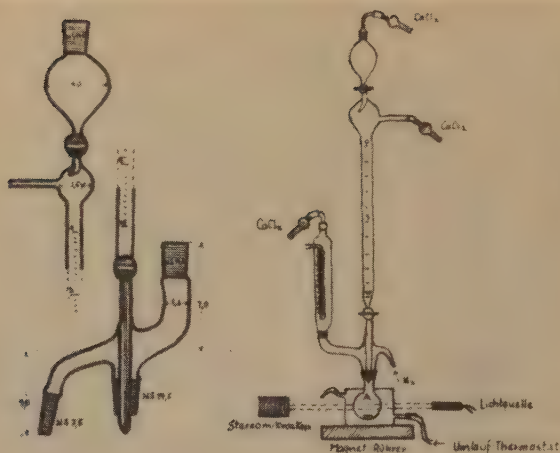


Abb. 17: Apparatur zur Titration von Metallsulfiden mit Amin-Schwefellösungen.

hielt jeweils die unten angegebene Menge Sulfid u. 2-5 ml der freien Base. Beim Einschalten des Magnetrührers wurde die Suspension in hauchdünner Schicht auf die Innenwandung gespült. Beim Zutropfen der Amin-Schwefellösung dauert es zu Beginn der Titration bei 20°C bzw. 80°C eine Minute bzw. nur wenige Sekunden, bis sich das Gleichgewicht eingestellt hat. Gegen Ende vollzieht sich die Auflösung jedoch bedeutend langsamer, so dass die Zugabe von 0,1 - 0,2 ml Amin-Schwefellösung in Zeitabständen von 5-10 Minuten erfolgte. Nach Abschalten des Rührers konnte mit Hilfe eines Stereomikroskops bei 500-facher Vergrößerung zweifelsfrei festgestellt werden, ob noch ungelöster Bodenkörper vorhanden war. Wegen der hohen CO₂-Empfindlichkeit der Amine mussten die Umsetzungen unter trockenem, reinem Stickstoff ausgeführt werden.

Auf Grund der bisher vorliegenden Beobachtungen durfte man annehmen, dass eine tiefergreifende Umsetzung des Schwefels mit dem Amin unter Ausbildung von C=C- u. C=S-Doppelbindungen

erst bei Temperaturen oberhalb 80-100°C einsetzt. Die in Tab. 10 angeführten Versuche mit HgS wurden daher bei Temperaturen von 20-80°C mit Amin-Schwefellösungen vorgenommen, die 11,813 g Schwefel in 62,738 g Piperidin enthielten; das Volum dieser Lösung betrug 78,6 ml; das Molverhältnis Piperidin:Schwefel in dieser Lösung entsprach 2:1.

Tabelle 10

Temp. °C	HgS (mg) angewandt	vorhg. Zusatz v. Pip. (ml)	Verbrauch v. Pip.-S-Lsg. (ml)	S angelagert (mg)	Molverhältnis HgS:S
20	82,1	2	1,44	216,4	1:19,3
	91,5	2	1,66	249,8	1:19,8
40	207,1	5	2,18	327,6	1:11,5
	212,3	5	2,20	330,7	1:11,3
60	207,9	5	2,0	300,6	1:10,6
	202,5	5	1,95	293,1	1:10,5
80	200,9	5	1,70	255,5	1: 9,2
	211,5	5	1,77	266,0	1: 9,1

Entsprechende Auflösungstitrationen unter Anwendung der gleichen Piperidin-Schwefellösung wurden auch mit Cu₂S ausgeführt; da die Reaktion hier wesentlich langsamer erfolgte, wurden Titrationen nur bei 80°C vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Tab. 11 zusammengestellt.

Tabelle 11

Temp. °C	CuS (mg) angewandt	Pip. frei (ml)	Pip.-S-Lsg. (ml)	S angelagert (mg)	Molverhältnis CuS : S
80	208,5	5	4,34	0,6523	1 : 22,7
	215,8	5	4,52	0,6793	1 : 22,8

Sowohl mit HgS wie mit Cu₂S treten bei der Titration zwei flüssige Phasen auf; die obere enthielt sehr wenig gelösten Schwefel.

Abb. 18 zeigt die IR-Aufnahmen der Lösungen von 211,5 mg HgS

in 1,77 ml Piperidin-Schwefellösung u. 215,8 mg Cu_2S in 4,52 ml Piperidin-Schwefellösung. Sie wurden durch Vermessung dünner, zwischen NaCl-Platten befindlicher Schichten der Lösungen erhalten u. sind mit den Spektren von Abb. 16 (S. 51) identisch.

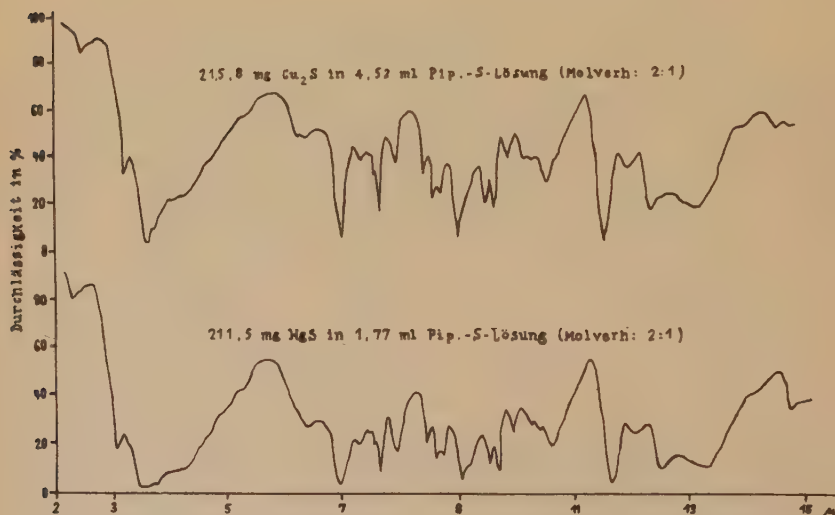


Abb. 18: IR-Spektren der Lösungen von 211,5 mg HgS u. 215,8 mg Cu_2S in 1,77 u. 4,52 ml Piperidin-Schwefellösung

Eine weitere Versuchsreihe zur Untersuchung der Lösungsmittelabhängigkeit (vgl. 'Sekundärreaktionen' S.73) wurde unter Anwendung von Pyrrolidin als Stickstoffbase und Dimethylformamid als Lösungsmittel durchgeführt; hierbei trat stets nur eine flüssige Phase auf (Tab. 12). Die Titrationsflüssigkeit wurde durch Auflösen von 4,86 g Schwefel in 21,6 g Pyrrolidin erhalten; ihr Volum betrug 27,44 ml; das Molverhältnis Base : Schwefel war auch hier wieder 2 : 1 .

Tabelle 12

Temp. °C	HgS (mg) angewandt	DMF (ml)	Pyrr.-S-Lsg. (ml)	S angelagert (mg)	Molverhältnis HgS : S
20	152,9	15	1,07	189,5	1 : 9,0
	160,5	15	1,19	210,8	1 : 9,5
40	155,0	15	1,07	189,5	1 : 8,9
	151,5	15	1,08	191,3	1 : 9,2
60	153,5	15	1,08	191,3	1 : 9,0
	158,3	15	1,05	186,6	1 : 8,5
80	151,5	15	1,0	177,1	1 : 8,5
	165,2	15	1,17	207,2	1 : 9,1

Die oben angegebene Menge HgS wurde zunächst in jeweils 15 ml Dimethylformamid suspendiert. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 19 graphisch dargestellt.

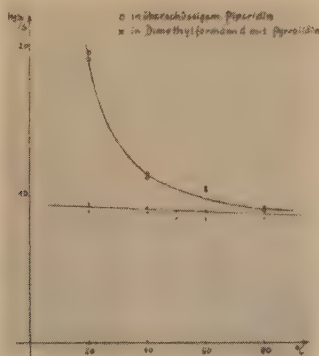
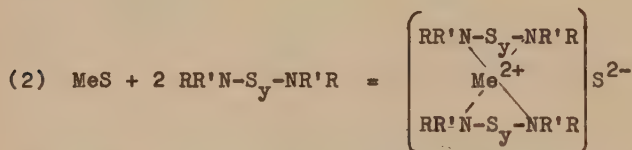


Abb. 19: Auflösungstiteration von HgS in überschüssigem Piperidin u. in DMF-Pyrrolidin

3. Nachweis der vdW-od. Stosspar-Bindung zwischen Metallsulfid, freiem Schwefel und Piperidin durch Spektrenvergleich

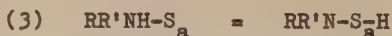
Wie schon oben (S. 46) gezeigt wurde, lösen sich die Schwermetallsulfide HgS , Cu_2S , Ag_2S , CdS u. WS_3 nicht unter Bildung normaler Thiosalze mit organischen Kationen, während Piperidin- u. Pyrrolidin-Schwefellösungen in Reaktion treten.

Wie im folgenden gezeigt werden kann, kommt für die Auflösung auch keine Metallthionitrosylat-Bildung in Frage, da diese Reaktionsweise Verbindungen des Typs $\text{RR}'\text{N}-\text{S}_y-\text{NR}'\text{R}$ voraussetzt (vgl. Gl. (7) u. (9) S. 31 u. E, II, Gl. 3a u. b) S. 66), die sich dann nach Gl. (2)



zu organischen Metallthionitrosylaten umsetzen könnten.

Im IR-Spektrum von Piperidin-Schwefellösung (2:1) (Abb. 20; Aufnahme mittels NaCl-Prisma) lassen sich jedoch weder die durch Tautomerisierungsgleichgewichte nach Gl. B-(9) (S. 31) od. nach Gl. (3)



entstehenden S-H-Bindungen noch N-S-Bindungen feststellen; der Vergleich mit dem Piperidin-Spektrum (Abb. 20; Aufn. mittels NaCl-Prisma) zeigt ausser dessen charakteristischen Banden neue, sehr schwache bzw. mittelstarke Banden bei $\mu = 6,1$, $12,4$ u. $13,3$ bzw. $8,2$ u. $14,6$, während die Bande der SH-Bindung (vgl. L. J. BELLAMY¹⁾) bei $\mu = 3,85-3,92$ liegt u. die Banden des S_7NH (vgl. M. GOEHRING²⁾) etwa bei $\mu = 3,03$, $7,7-$

1) L.J. BELLAMY, Ultrarot-Spektrum u. chem. Konstitution (Verlag Dietrich Steinkopf-Darmstadt)

2) M. GOEHRING, Ergebnisse u. Probleme d. Chem. d. Schwefel-Stickstoff-Verbindungen; Berlin 1956

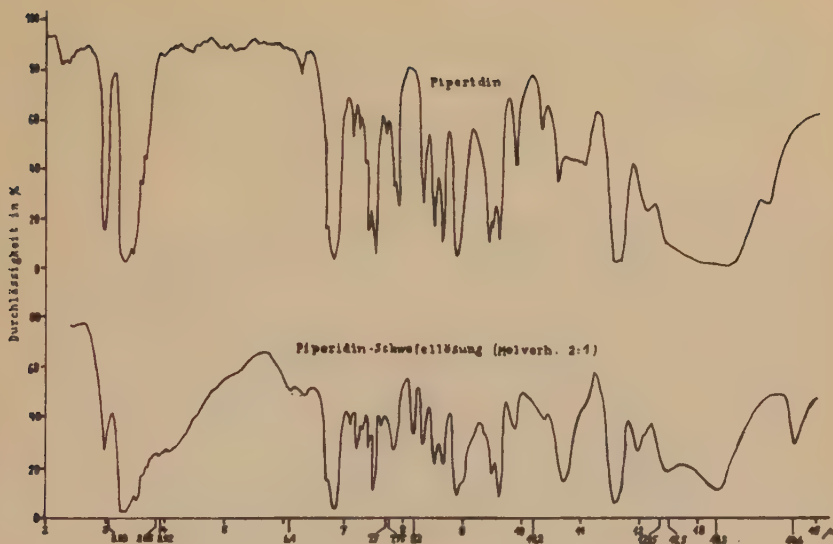
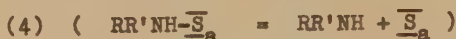


Abb. 20: IR-Spektren von Piperidin und Piperidin-Schwefellösung (Molverh. 2 : 1)

7,75 u. 12,35 - 12,5 auftreten; eine starke Störung des Spektrums von Pip.-Schwefellösung kann in diesen Bereichen (ausser minimalen Abweichungen bei $\mu = 12,4$) nicht festgestellt werden. Auch die Möglichkeit, dass die Metallsulfid-Auflösung durch sehr geringe stationäre Konzentrationen an $RR'N-S_y-NR'R$ zustande kommt, ist unwahrscheinlich, da z. B. das Spektrum der HgS-Ölphase (S. 54; identisch mit den Spektren der übrigen Metallsulfid-Ölphasen (S. 51)) gegenüber dem Spektrum von Piperidin-Schwefellösung nur bei $\mu = 10,2$ eine neue Bande aufweist, die im $Hg(NS_7)_2$ -Spektrum (S. 50) nicht auftritt. Dass das Piperidinspektrum bei Substitution des Wasserstoffs am Stickstoff bedeutend stärkere Veränderungen als das Spektrum von Piperidin-Schwefellösung aufweist, zeigt ein Vergleich mit dem Spektrum des Borsäure-trispiperidids (S. 41); daher

kann offenbar für die Störung des Piperidin-Spektrums durch gelösten Schwefel bei Raumtemperatur nur reversible Verbindungsbildung zwischen Substanz und Lösungsmittel nach Gl. (4) (identisch mit Gl. (1) S. 25)

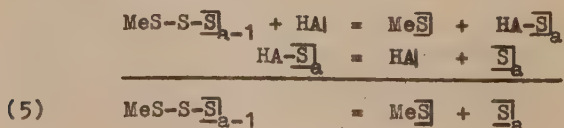


verantwortlich sein, während bei höherer Temperatur (etwa 110°C) Reaktionen nach Gl. B-(9) (S. 31) bzw. E, II, 3a-e, (S. 66) auftreten; so scheiden sich z. B. bei der Destillation von Piperidin-Schwefellösung (Molverh. 2:1) in Kühler und Vorlage Dipiperidiniumsulfid in Form weisser Kristalle ab. Da nach den Bombenrohrversuchen (S. 46) u. den Spektrenvergleichen keine Beteiligung des freien Elektronenpaares des Piperidin-Stickstoffs bei der Auflösung der Metallsulfide ersichtlich ist, kann letztere nur durch die Oktettlücke des freien Schwefels in Gl. (4) nach Gl. (1) (S. 47)



zustande kommen; dafür spricht auch das Verschwinden der mittelstarken Bande bei $\mu = 8,2$ (vgl. Abb 16, 18 u. 20) durch gelöstes Metallsulfid, wobei die charakteristische Absorption des Piperidins wiederhergestellt wird; dabei tritt offenbar eine veränderte Beanspruchung des freien N-Elektronenpaares durch S_a zugunsten von Gl. (1) ein. Die Bindung zwischen MeS u. S_a bei Gegenwart von $RR'NH$ entspricht dabei der Bindung zwischen freiem Schwefel nach Gl. B-(2) (S. 26) u. kann als vdW-Bindung aufgefasst werden.

Macht man die Annahme, dass die Auflösung bei allen Werten von a zwischen 1 u. 8 od. je nach Lösungsmittel (vgl. S. 74) zwischen 1 u. n ($n \geq 8$) erfolgt, so kann das in Lösung gegangene Metallsulfid nach Gl. (5) ($HA = RR'NH$) :



wieder ausfallen. Dadurch ist die Frage aufgeworfen, bei wieviel S-Atomen pro Metallsulfidmolekül im wässrigen (vgl. S.88) wie im wasserfreien Lösungsmittel restlose Auflösung des Bodenkörpers eintritt. Dies lässt sich jedoch nach folgendem Schema (Abb. 21) leicht graphisch ermitteln:

	α	β	γ	δ	ϵ	ζ	η	θ	ι
1	MeS	S	S	S	S	S	S	S	S
2	MeS	S							
3	MeS	S							
4	MeS	S							
5	MeS	S-	S-	S-	S-				
6	MeS	S-	S-						
7	MeS	S-	S-						
8	MeS	S							

Abb. 21: Schemat. Darstellung der Auflösung von Metallsulfid in Amin-Schwefellösung

Besteht z. B. der Bodenkörper aus 8 Metallsulfidmolekülen und befinden sich 8 Schwefelatome in Lösung, so können sie nach Massgabe von a mit wechselnden Mengen an Metallsulfid in Reaktion treten und dasselbe zur Auflösung bringen. Bringt man Gl. (6) (vgl. S.86)

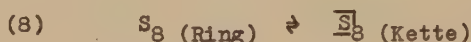
$$(6) \quad S_8 \text{ (Kette od. Ring)} = \overline{S}_{9-a} + (a-1) \overline{S} \\ 1 \leq a \leq 8$$

zur Anwendung, so wird für $a = 8$ Gl. (7) erhalten:

$$(7) \quad S_8 = 8 \overline{S}$$

wonach alle 8 Metallsulfidmoleküle entsprechend der Annahme ($a = 1$) in Lösung gehen u. nach Gl. (5) wieder ausfallen können. Liegt der Schwefel in aminhaltigem Medium mit einer geringeren Zahl von Kettengliedern vor, so kann er wesentlich mehr Metallsulfid in Lösung halten als in Form der S_8 -Kette od. des S_8 -Ringes.

Für $a = 1$ wird Gl. (6)



und es kann nur ein einziges Metallsulfidmolekül aufgelöst werden (Rechteck (1)(α -4)).

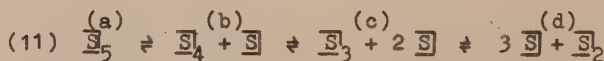
Für $a =$ beliebig (z. B. $a = 4$) wird Gl. (6)



Da nun S_5 u. 3 S unabhängig voneinander undefinierte Dissoziations-u. Polymerisationsreaktionen z. B. nach Gl. (10)



u. Gl. (11)



einzugehen vermögen,

so können z. B. 2, 3, 4, 5, 6, 7 beliebige Metallsulfidmoleküle in Lösung gehen. Dies äussert sich im obigen Schema (Abb. 21) in Form einer beliebigen, treppenförmigen Kurve, die mit dem Rechteck (1-8)(α) stets 8 Schwefelatome einzuschliessen hat und die über undefinierte Flächen gleichen Inhalts nach Massgabe der Kettenabbau-u. Polymerisationsgeschwindigkeit und der BROWNSchen Molekularbewegung ununterbrochen und unmessbar rasch in die Flächen (1)(α -4) und (α - β)(1-8) übergehen können; die Flächen können sich ganz od. teilweise vom Rechteck (α)(1-8) ablösen, was sich durch überhöhte Schwefelwerte äussert. Diese Ausführungen dienen nur zur Veranschaulichung

der exakten Vorgänge, denn die den Gln. (10) u. (11) ($a \neq b$ u. $a \neq c$) zugeordnete Lösefähigkeit des S_8 -Ringes von 5 beliebigen Metallsulfidmolekülen kann ebenso durch den a-Wert 5 in Gl. (6), der zu Gl. (12) führt

$$(12) \ S_8 \text{ (Kette od. Ring) } \neq \overline{S}_4 + 4 \overline{S}$$

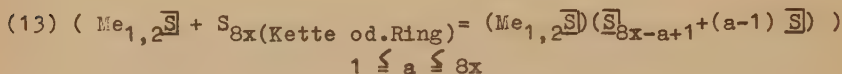
erzielt werden; es ist deshalb irrtümlich, anzunehmen, dass in Gl. (6) der Ausdruck

$$\overline{S}_{9-a} + (a-1) \overline{S}$$

der ja nur aus einer Schwefelkette von 1-8 Gliedern und der entsprechenden Anzahl S-Atome besteht, wegen der noch bestehenden Möglichkeiten nach Gl. (10) u. (11) nur eine teilweise Beschreibung des Lösevorganges erlaube, da ja nur die aus einem S_8 -Ring gewinnbare maximale und minimale Anzahl von Teilchen mit Oktettlücke wesentlich ist, die durch Gl. (6) stets geliefert wird und die durch keine noch so phantasievolle Kombination im Sinne von Gl. (10) od. (11) überschritten werden kann. Der Lösewert Null für eine grössere Zahl S_8 -Ringe durch Bildung amorphen Schwefels oder durch Verbleiben in Lösung ohne Reaktion mit Metallsulfid ist wegen Umwandlungskatalyse (vgl. S.79) u. BROWNScher Bewegung so gut wie ausgeschlossen, was mit dem experimentellen Befund übereinstimmt. Kommen nun in der Lösung auf 8 Metallsulfidmoleküle 2, 3, 4, 5, 6, 7, S_8 -Ringe entsprechend 2, 3, 4, 5, 6, 7 S_8 -Ketten od. 16, 24, 32, 40, 48, 56 S-Atome, so wachsen die Seiten der Rechtecke, die den günstigsten und ungünstigsten Grenzfall symbolisieren; bei 7 S_8 -Ringen auf 8 Metallsulfidmoleküle liegen dann die Rechtecke (1-8)($\alpha-0$) und (1-7)($\alpha-4$) für günstigstes bzw. ungünstigstes Auflösevermögen vor; wegen der unmessbar raschen Vibration von a bleibt daher im Mittel 1 Metallsulfidmolekül ungelöst. Während der Titration tritt erst beim Auffüllen der letzten Zeile (8)($\alpha-4$) mit S-Atomen, d. h. vor Erreichen des Äquivalenzpunktes, vollständige Auflösung ein,

da dann ein Ausfallen von Metallsulfid durch keine Vibration von a mehr erreichbar ist. Aus dem Grenzwert von ≥ 8 S-Atomen für ein Metallsulfidmolekül folgt, dass die sekundäre S-Polymerisation von der Art des Lösungsmittels abhängig ist.

Nach obigen Überlegungen vollzieht sich die Metallsulfid-Auflösung nach folgender Gesamtgleichung:



$x = 1$ z.B. in Dimethylformamid-Pyrrolidin-Schwefellösung

$x \geq 1$ z.B. in Lösungen von Schwefel in reinen Aminen

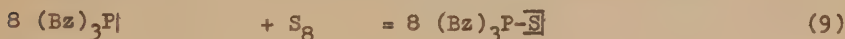
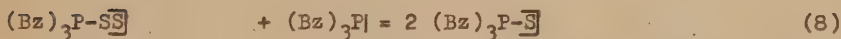
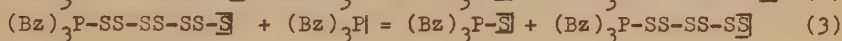
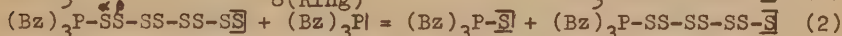
wobei vdW-od. Stosspaarmolekül-Bildung zwischen freiem Schwefel und Metallsulfid eintritt. Dies entspricht einer sekundären Charakterisierung der Komponenten und Gleichgewichte in Amin-Schwefellösungen und bestätigt das Resultat der IR-Spektren-Vergleiche erneut. Dass in wässrigem u. organischem Medium dieselben Verhältnisse vorliegen, zeigt einerseits die Möglichkeit der Isolierung von $Tl_2S \cdot S_8$ aus wässriger Ammoniumpolysulfidlösung¹⁾, andererseits das Ergebnis der Extinktionsmessungen in Abschnitt B.

1) Y. A. FIALKOV u. J. D. MUZYKA, Ukrain. Khim. Zh. 18, 286-92
(1952)
17, 700 (1951)

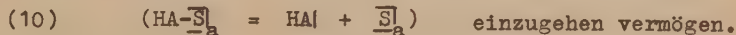
E. ZUR FRAGE NACH DEN REAKTIONSMCHANISMEN

NUKLEOPHILER AGENTEN MIT SCHWEFEL UND SCHWEFELVERBINDUNGEN

Wie in Abschn. F (S.76) gezeigt werden kann , scheinen die Reaktionen nukleophiler Agenten HA| (vgl. S. 24) mit Schwefel und Schwefelverbindungen ausser dem Abbauschema von P. D. BARTLETT u. G. MEGUERIAN¹⁾ nach Gl. (1) bis (9) ($C_6H_5^- = Bz$; HA| = $(Bz)_3H$; nukl. Angriff stets am β -S-Atom zum P-Atom)



noch dessen Verallgemeinerung auf dynamische Gleichgewichte (vgl. S. 30-31) zu entsprechen, die im folgenden (vgl. S. 65 u. 66) in möglichst allgemeingültiger Formulierung angegeben wird und bei solchen nukleophilen Agenten zur Anwendung gelangt, die auf Grund ihrer relativen Elektronegativität mit freiem Schwefel S_a nur vdW-od. Stosspaarbindungen nach Gl. (10)



Demzufolge setzen sich die primären Abbau- u. Dissoziationsreaktionen von Schwefelringen und Schwefelverbindungen

1) P. D. BARTLETT u. G. MEGUERIAN, J. Am. chem. Soc. 78, 3710 (1956)

(Gln. I-u. Ia-(1) bis (5)) mit S e k u n d ä r r e a k t i o -
n e n ins Gleichgewicht, die hauptsächlich in Polymerisations-
reaktionen des freien Schwefels mit sich selbst, den restlichen
Zersetzungsprodukten (bei Schwefelverbindungen) oder mit zu-
gesetzten Stoffen H (Gl. II-(1a), S. 66) bestehen; dabei können
jedoch noch verschiedene Nebenreaktionen wie Oxydationen (Ok-
tettlücke am $\overline{S}_8$), Tautomerisierungsgleichgewichte u. S_N2 -Reak-
tionen an HA-S- u. S-S-vdW-Bindungen (Gln. II-(1b) bis (3e))
auftreten.

Die durch Kombination von Primär-u. Sekundärreaktionen zustande
kommenden allgemeinen BARTLETT-MEGUERIANschen Gleichgewichte
bilden zunächst rein formale Ausdrücke, die jedoch mit den von
M. GOEHRING^{2) 3)} zusammengefassten einschlägigen experimentellen
Resultaten identisch sind. Sie bestätigen ausserdem die f o r -
m a l e Richtigkeit der von M. SCHMIDT⁴⁾ zusammengefassten,
diesbezüglichen Hypothesen und gestatten, die in Abschn. A
(S. 1) aufgeführten Probleme der Schwefelchemie unter Vermei-
dung der hypothetischen S^{2+} -Zwischenverbindung von einem ein-
heitlichen Gesichtspunkt aus widerspruchsfrei zu deuten.

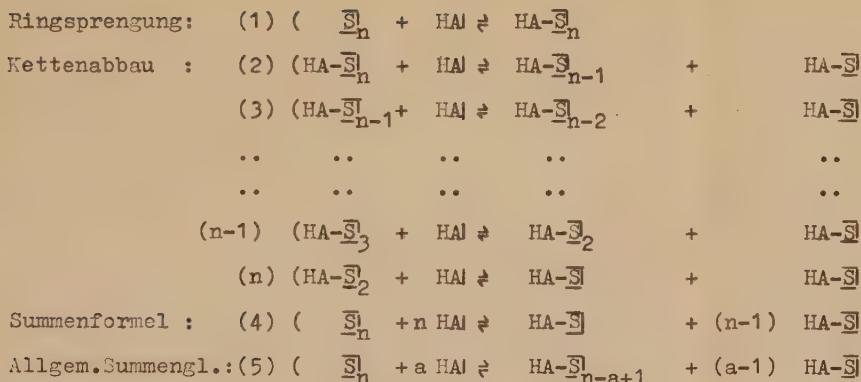
2) M. GOEHRING, Fortschr. chem. Forsch. 2, 4444(1952)

3) " " Ergebn. u. Probleme d. Chem. d. N-S-Verbindungen
Berlin 1956

4) M. SCHMID, Angew. Chem. 73, 394 (1961)

I. Primäre Abbau-u. Dissoziationsreakt

(α)

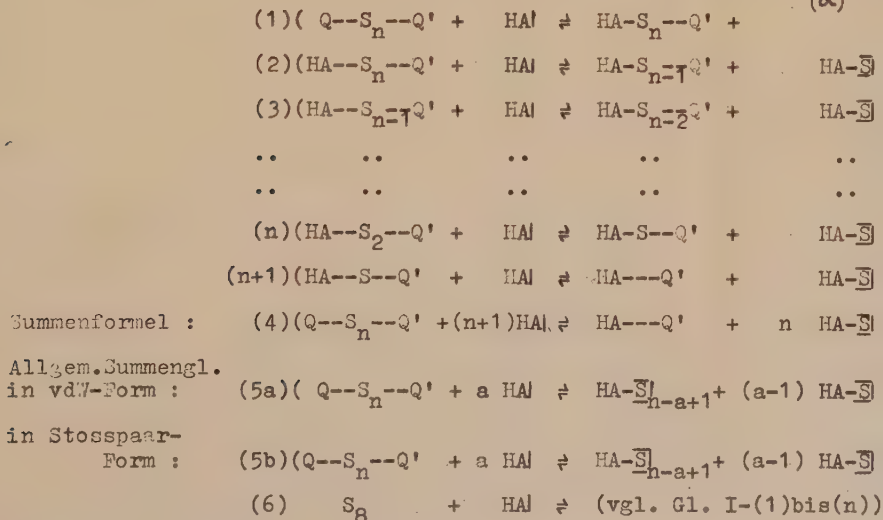


Variabilitätsbereich für a

$$1 \leq a \leq n$$

Ia. Primäre Abbau-u. Dissoziationsreakt

(α)



Variabilitätsbereich für a :

$$1 \leq a \leq n \text{ od. } n+1$$

lonen für Schwefelringe

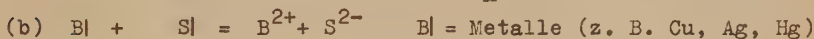
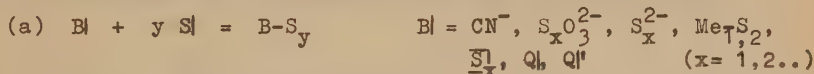
	(β)		(γ)	
$\neq$	$A-S_{n-1}-H$	$\neq$	$HA^I + \overline{S}_n$	)
$\neq$	$A-S_{n-1}-H + A-S-H$	$\neq$	$2 HA^I + \overline{S}_{n-1} +$	$\overline{S})$
$\neq$	$A-S_{n-2}-H + A-S-H$	$\neq$	$2 HA^I + \overline{S}_{n-2} +$	$\overline{S})$
	..	..	..	..
	..	..	..	..
$\neq$	$A-S_2--H + A-S-H$	$\neq$	$2 HA^I + \overline{S}_2 +$	$\overline{S})$
$\neq$	$A-S--H + A-S-H$	$\neq$	$2 HA^I +$	$2 \overline{S})$
$\neq$	$A-S--H + (n-1) A-S-H$	$\neq$	$n HA^I +$	$n \overline{S})$
$\neq$	$A-S_{n-a+1}-H + (a-1) A-S-H$	$\neq$	$a HA^I + \overline{S}_{n-a+1} + (a-1) \overline{S})$	

lonen für Schwefelverbindungen

	(β)	
Q	$\neq HA-S_{n-1}-Q' + \overline{S} + HA^I + Q)$	
Q	$\neq HA-S_{n-2}-Q' + \overline{S} + HA^I + Q)$	
..		
..		
Q	$\neq HA-S---Q' + \overline{S} + HA^I + Q)$	
Q	$\neq HA---Q' + \overline{S} + HA^I + Q)$	
Q	$\neq HA---Q' + n \overline{S} + n HA^I + Q)$	
Q	$\neq HA-S_{n-a+1}-Q' + (a-1) \overline{S} + (a-1) HA^I + Q)$	
Q	$\neq \overline{S}_{n-a+1}-Q' + a \overline{S} + a HA^I + Q)$	
	$\frac{a-1}{8} S_8 \neq (a-1) \overline{S}$	

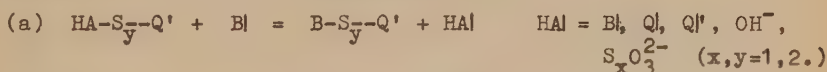
II. Sekundärreaktionen auf allen Abbaustufen im Anschluss an den Abbau von Schwefelringen und Schwefelverbindungen

1. Polymerisations-u. Redoxreaktionen des freien Schwefels

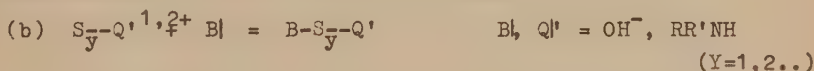


2. S_N2-u. Polymerisationsreaktionen beim Abbau von Schwefelverbindungen

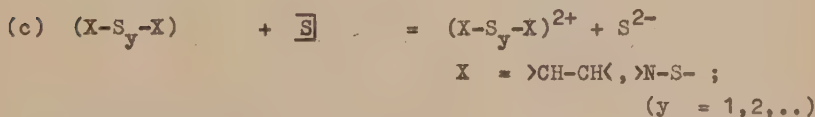
S_N2-Reaktion an der HA-S-vdW-Bindung:



Polymerisation bei HA-S-Stosspaar-Bindung:



3. Sekundärreaktionen bestimmter Stickstoffbasen



III. Erläuterung der Reaktionsmechanismen

1. Primäre Abbau-u. Dissoziationsreaktionen I u. Ia

In den primären Abbau-u. Dissoziationsreaktionen für Schwefelringe S_n ($n = 8$ für rhombischen od. monoklinen Schwefel u. $n > 8$ für amorphen Schwefel) und Verbindungen mit Schwefelketten $Q-S_n-Q'$ (z. B. gilt für H_2S_x : $Q = Q' = -SH$ u. $n = x-2$; für $H_2S_xO_3$: $Q = -SH$, $Q' = -SO_3H$ u. $n = x-2$) werden solche nukleophilen Agentien mit $HA|$ bezeichnet ($HA| = RR'NH$ ($K_b(RR'NH) \geq 10^{-5}$) $RR'N^-$, NH_3 , OH^-), die sowohl zur Aufspaltung des S_8 -Ringes als auch zum Schwefelkettenabbau befähigt sind u. mit freiem Schwefel vdW-od. Stosspaarbindungen einzugehen vermögen (vgl. S. 24-31); die Bindungsstriche zwischen $HA|$ u. $\overline{S}_a$ od. $\overline{S}_a'-Q'$ bezeichnen deshalb in allen im Rahmen dieser Arbeit vorkommenden Gleichungen (mit Ausnahme der Addukte $(RR'NH-S_a)^{2+}$ bzw. $HO-S_a^+$, bei welchen koordinative bzw. kovalente Bindungen anzunehmen sind) $k e i n e$ kovalenten Bindungen und liessen sich auch durch Punktierungen (z. B. $HA....S_a$ od. $HA....S_a-Q'$) ersetzen. In den Gln. I-(1) bis (5) dient das H-Atom am $A|$ zur Formulierung von Tautomeriegleichgewichten (sofern $HA|$ Ammoniak, primäre u. sekundäre Amine symbolisiert)^{1) 2)}, die in den Spalten I-(α) u. (β) dargestellt sind (wobei sich die vdW-od. Stosspaarbindungen durch Übergang in kovalente Bindungen stabilisieren), während die Spalten I-(β) u.-(γ) bzw. Ia-(α) u.-(β) der Stosspaarbindung zwischen $HA|$ u. $\overline{S}_a$ bzw. $\overline{S}_a'-Q'$ entsprechen und die auf allen Abbaustufen angenommen werden; für $HA| = OH^-$ fällt in den Gln. I-(1) bis (5) wegen der Identität



Spalte (β) weg; daher werden auch in den Gln. Ia-(1) bis (5b)

1) H. BOCK, Dissertation Univ. München 1958

2) Eigene Diplomarbeit, Univ. München 1959 (S. 21)

die im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich auf Probleme der Polythionatchemie in wässrigen Lösungen angewandt werden, keine Tautomeriegleichgewichte aufgeführt.

Die Addition der aufeinanderfolgenden Abbaustufen von S_n bzw. $Q-S_n-Q'$ (Gln. I-(1) bis (n) bzw. Ia-(1) bis (n+1)) führt (analog Gl. E-(9), S. 63) zu den Summengleichungen I-bzw. Ia-(4), die bereits allgemeine BARTLETT-MEGUERIANsche Gleichgewichte darstellen, jedoch einer weiteren Verallgemeinerung bedürfen, da sie die einem Minimum an Aktivierungsenergie entsprechende Anordnung der aufeinanderfolgenden Abbauschritte nicht erkennen lassen und dadurch die viel zu spezielle Voraussetzung enthalten, dass die Rekombination der Ausgangsstoffe durch Polymerisation (das Gleichgewicht verschiebt sich nach Gl. II-(1a) wieder von rechts nach links, wobei $B = \bar{S}$ bzw. $Q \text{ u } \bar{S}_a-Q'$ ist) erst nach vollständigem Abbau von S_n bzw. $Q-S_n-Q'$ möglich ist, tatsächlich aber auf allen Abbaustufen eintreten kann. Diese zu weitgehende Spezialisierung, die ihre Anpassung an die Mannigfaltigkeit der Probleme verhindert, lässt sich leicht durch Umschreiben der Gln. I-bzw. Ia-(4) zu den Gln. I-bzw. Ia-(5) beheben, wobei unter Einführung der laufenden Abbaustufe a , die eine nach Massgabe der Abbau- u. Polymerisationsgeschwindigkeit unmessbar rasche, unperiodische Vibration im Variabilitätsbereich $1 \leq a \leq n$ bzw. $n+1$ durchläuft, die allgemeinen Summengleichungen entstehen, die eine harmonische Bewegung von a zwischen 1 u. n bzw. $n+1$ als Spezialfall enthalten. Für $a = 1$ oder $a = n$ bzw. $n+1$ gehen die Gln. I-bzw. Ia-(5) in die Gln. I-bzw. Ia-(1) oder -(4) über; für $a =$ beliebig, (z. B. $= 3$) entstehen die Gln. I- bzw. Ia-(3).

Die Anordnung der Abbauschritte nach Gl. I-(1) bis (n) bzw. Ia-(1) bis (n+1) berücksichtigt minimalste Störungen der Solvathüllen von $\bar{S}_a$ bzw. $\bar{S}_a-Q'$ während der Abbauvorgänge, die dadurch ein Minimum an Aktivierungsenergie beanspruchen und somit Extremaleigenschaften von Systemveränderungen entsprechen, die ein allgemeingültiges Prinzip

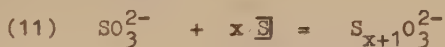
des Naturhaushaltes sind; daraus folgt U n a b h ä n g i g -
k e i t dieser Anordnung sowohl von der Art des abbauenden,
nukleophilen Agens HA als auch vom Bindungstyp zwischen HA u.
 S_a bzw. $\text{S}_a\text{-Q'}$ und vom Lösungsmittel. Nach der Sprengung von
Schwefelringen erschöpft sich der Einfluss von Lösungsmitteln
in einer nach Massgabe ihrer Polarität mehr oder weniger star-
ken elektrostatischen Wechselwirkung mit der Partialladungen
tragenden Schwefelkettenenden unter Freisetzung von Solvatations-
energie, was zu einer beschränkten Veränderung der Abbauges-
chwindigkeit, nicht jedoch der Abbauweise führen kann; die
Reaktionsschemata I u. Ia sind daher im wässrigen u. wasser-
freien Lösungsmittel gültig; dabei ist der geschwindigkeits-
bestimmende Schritt die Öffnung der Schwefelringe; der letzte
Abbauschritt (Gln. E-(8) (S. 63) u. I-(n)) zieht jedoch wesent-
liche Umlagerungen in den Solvathüllen nach sich und erfolgt
deshalb mit einer gegenüber den vorhergehenden Kettenabbaustu-
fen erhöhten Aktivierungsenergie, ohne dadurch zum geschwindig-
keitsbestimmenden Schritt zu werden.

Obige Gesichtspunkte sind bei der Aufstellung solcher Reaktions-
mechanismen grundsätzlich zu berücksichtigen, die über undefi-
nierte Zwischenverbindungen verlaufen und die wegen Verknäuelung
der dabei stattfindenden, verschiedenen Nebenreaktionen (vgl.
 S_4N_4 -Synthese S.79) mit kinetischen Messungen (die nur in den
einfachsten Fällen möglich sind) nicht aufgeklärt werden können.
Diese Zwischenverbindungen (reversible Verbindungen zwischen
Substanz und Lösungsmittel) können definitionsgemäss (vgl. S.30)
mit rein präparativen Mitteln nicht erfasst werden; man muss
sich deshalb zunächst darauf beschränken, eine Reaktionsfolge
mit minimalster Aktivierungsenergie zu formulieren, die dann
allerdings noch mit dazu geeigneten Hilfsmitteln (z. B. Spek-
trenvergleiche (S. 24 u. 56 ff.) zu beweisen und gegenüber vor-
handenem experimentellem Material zu erproben ist (vgl. Abschn.F
S.76).

Bei hohen Konzentrationen an OH^- -Ionen oder Stickstoffbasen
und bei erhöhter Temperatur, bei welcher die letzteren selbst

Bestandteile der Solvathülle werden, müssen die Summengleichungen I-u. Ia-(5) entsprechend einer beiderseitig einsetzenden Abbaureaktion zweimal hintereinander angewandt werden (vgl. Gl. (7) bis (11), S. 31), ohne dass dabei ein Dreierstoss in Erwägung zu ziehen ist (vgl. S.93, 'Gemischte Abbaureaktionen').

Der Energiebedarf für den Ablauf der Primärreaktionen I u. Ia scheint ausser durch die Lösungswärme der Reaktionsprodukte (Teilchenvermehrung des Systems) hauptsächlich durch die bei der Rekombination des Schwefels zum S_8 -Ring bzw. bei seiner Reaktion mit dem System zugesetzten Ionen Bl (Gl. II-(1a) z. B. nach



entwickelte Polymerisationswärme gedeckt zu werden. Sie beträgt pro S-S-Bindung etwa 64 kcal¹⁾. Ferner liegt der Energiebedarf von ± 90 kcal/g-atom für die Reaktion $S + 2 e = S^{2-}$ ²⁾ innerhalb der Grössenordnung der Solvatationsenergie anorganischer Ionen von etwa 100 kcal/mol, während die Reaktion $S = S^{2+} + 2 e$ etwa ± 560 kcal/g-atom (S. 31) benötigt und deshalb mit Sicherheit in wässriger od. organischer Lösung nicht stattfinden kann.

Diese Überlegungen werden durch die experimentell bestätigten Vorhersagen, die Gl. Ia-(5) u. ihre zugehörige Sekundärreaktion Gl. II-(1a) bei ihrer Anwendung auf die Reaktionen von OH^- -Ionen mit Sulfanen (S.83) und Wasserstoffperoxyd³⁾ liefern, erhärtet; die bei der S_8 -bzw. $\underline{S}_x$ -u. O_2 -Bildung freiwerdende, überschüssige Polymerisationswärme lässt oft stürmischen bzw. explosionsartigen Reaktionsablauf beobachten.

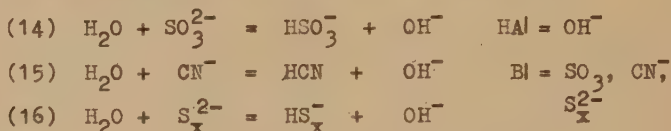
1) L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, Tab. 10-1 (S.53)

2) EUCKEN-WICKE, Grundriss d. Phys. Chem. Leipzig 1956 (S. 486)

3) Eig. Diplomarbeit, Univ. München 1959 (S. 41)

2. Die nukleophilen Agentien HA| u. B|

Bei Anwendung der primären Abbau- u. Dissoziationsreaktionen I u. Ia auf Umsetzungen im wässrigen Lösungsmittel stehen die nukleophilen Agentien HA| (vgl. S. 67) und B| (vgl. Gl. II-1a, S. 66), die Partner von Hydrolysegleichgewichten nach



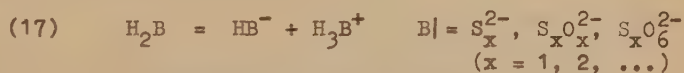
sind, zu $\text{S}_\text{N}2$ -Reaktionen an kovalenten Schwefelbindungen gleichzeitig zur Verfügung; dadurch erhebt sich die Frage nach ihrer Verwendbarkeit in den Schemata der Primärreaktionen, die von ihrer Befähigung zur S_8 -Ringöffnung und zum Schwefelkettenabbau abhängt u. die experimentell zu prüfen ist.

Da die Ringöffnung der geschwindigkeitsbestimmende und daher der mit maximaler Aktivierungsenergie erfolgende Schritt ist, erscheint es zweckmässig, bei allen in Betracht kommenden Teilchen zunächst die Frage nach der Befähigung zum Schwefelkettenabbau zu erörtern.

Kinetische Messungen lassen diese Frage unentschieden, da bei Annahme einer s c h n e l l e r e n $\text{S}_\text{N}2$ -Reaktion zwischen HA| u. $\text{S}_\text{n}(\text{Ring})$ od. $\text{Q-S}_\text{n}-\text{Q}'$ die anschliessende, langsamere $\text{S}_\text{N}2$ -Reaktion von B| an der vdW-Bindung od. Polymerisation bei Stosspaarbindung (vgl. Gln. II-(2a u. 2b) sich ebenfalls als $\text{S}_\text{N}2$ -Reaktion zwischen B| u. $\text{S}_\text{n}(\text{Ring})$ od. $\text{Q-S}_\text{n}-\text{Q}'$ darstellt, während die erste, raschere $\text{S}_\text{N}2$ -Reaktion grundsätzlich unbeobachtbar bleibt. Daraus folgt, dass das Auffinden von $\text{S}_\text{N}2$ -Reaktionen zwischen B| u. $\text{S}_\text{n}(\text{Ring})$ od. $\text{Q-S}_\text{n}-\text{Q}'$ k e i n e h i n r e i c h e n d e B e g r ü n d u n g für die Spaltung kovalenter S-S-Bindungen durch B ist.

Gelingt es nun allein mit Hilfe der allgemeinen BARTLETT-MEGUERIANschen Gleichgewichte und mit $\text{HA|} = \text{OH}^-$, NH_3 u. $\text{RR}'\text{NH}$ die experimentellen Resultate in der Polythionatchemie und den einschlägigen Teilen der N-S-Chemie w i d e r s p r u c h s -

frei zu deuten, so wird dadurch der Hypothese der Spaltung kovalenter S-S-Bindungen in Ringen und Ketten durch andere, unter B genannten Ionen oder Moleküle jegliche experimentelle Nachweismöglichkeit entzogen. Ein einwandfreier Nachweis der Spaltung von kovalenten S-S-Bindungen durch B ist deshalb nur unter absolutem Ausschluss von OH^- -Ionen und Stickstoffbasen $\text{RR}'\text{NH}$ möglich; dies entspricht aber der Forderung nach Isolierung von H_2B (z.B. $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_3$, H_2S_x , $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$, $x = 1, 2, \dots$) in freier Form oder im wasserfreien, inerten Lösungsmittel und der experimentellen Untersuchung ihrer Reaktivität mit sich selbst. Die nach Massgabe der Eigendissoziation nach Gl. (17)



freigesetzten Ionen HB^- müssten deshalb mit H_2B und mit sich selbst in Reaktion treten u. z. B. für $\text{HB}^- = \text{HS}_2\text{O}_3^-$ mit Sicherheit spontane Zersetzung freier oder in inerten organischen Solventien gelöster Sulfanmono- u. disulfonsäuren durch Thio-sulfat-Katalyse (S.92) auslösen. Daraus folgt aber, dass bei Annahme der Spaltungsmöglichkeit kovalenter S-S-Bindungen durch B die Reindarstellung von Sulfanen, Sulfanmono- u. disulfonsäuren gar nicht möglich wäre u. wasserfreie Blausäure od. NaNO_2 ohne Stickstoffbasenzusätze (S.85) mit Schwefel und Schwefelverbindungen reagieren müssten, was jedoch nicht beobachtet wird. Es ist bemerkenswert, dass diese wesentlichen Gesichtspunkte auch in grösseren Zusammenfassungen¹⁾ bis jetzt unberücksichtigt blieben.

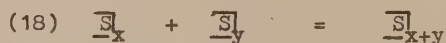
Im Rahmen dieser Arbeit wird deshalb bei der Deutung von Experimenten (Abschn. F, S.76) gerade durch Vermeidung obiger Hypothesen zugunsten der Gln. II-(2a u. 2b) und der dadurch erfolgenden Beschränkung zu erwägender Reaktionsmöglichkeiten

1) A. J. PARKER u. N. KHARASCH, Chem. Rev. 59, 4 (1959)

eine nahezu eindeutige Formulierung der in der Polythionatchemie und den einschlägigen Teilen der N-S-Chemie stattfindenden Reaktionsmechanismen erzielt.

3. Die Sekundärreaktionen E-II

Wie schon oben angedeutet wurde, erfolgt die Trennung der Reaktionen nukleophiler Agentien mit Schwefel und Schwefelverbindungen in primäre und sekundäre Reaktionen aus energetischen Gründen; die Sekundärreaktionen sind hauptsächlich exotherme Polymerisationen, die ohne Überwindung elektrostatischer Potentiale erfolgen und die die Energie für den Ablauf der Primärreaktionen liefern; Sekundärreaktionen sind auf allen Abbaustufen möglich und führen zur Bildung zweier Gruppen von Derivaten, wobei entweder die Komponenten der Abbaugleichgewichte unter sich und mit sich selbst reagieren (z. B. Stoffe, die sich durch Reaktion zwischen Ammoniak, Aminen und Schwefel bilden und die ihrerseits wieder in zwei Untergruppen, die a-u. b-Gruppen zerfallen (S. 76)) oder sich mit geeigneten fremden Ionen od. Stoffen B, die in das betreffende Gleichgewichtssystem eingetragen werden, unter Derivatbildung umsetzen. Die Teilchen B können daher in den Schemata der Primärreaktionen aufgeführt werden¹⁾; ihre Molzahl ist von der Menge des durch Zersetzung freigesetzten Schwefels abhängig (vgl. S. 89). Die zur ersten Gruppe gehörige Polymerisation von Schwefelketten nach



ist lösungsmittelabhängig; die Kenntnis der Ursache der Lösungsmittelabhängigkeit ist für das Verständnis der Umwandlungskatalysen von Schwefelmodifikationen (S. 79) und der Metallnonasulfidbildung unerlässlich; so liefert die allgemeine Summengl. I-(5)

1) Eigene Diplomarbeit, Univ. München(1959) (S. 24)

für die Re-u. Depolymerisationsgleichgewichte des S_8 -Schwefels in Stickstoffbasen $RR'NH$ Gl. (19)

$$(19) \quad S_n(\text{Kette od. Ring}) = \overline{S}_{n-a+1} + (a-1) \overline{S} \\ (n \geq 8; 1 \leq a \leq n)$$

deren Komponenten sowohl untereinander, als auch mit sich selbst polymerisieren, so dass sich schliesslich das Gleichgewicht (20)

$$(20) \quad S_{8x}(\text{Kette od. Ring}) = x S_8(\text{Kette od. Ring})$$

einstellt. Dies lässt sich leicht experimentell bestätigen, wenn man steigende Mengen von S_8 -Schwefel in solchen Stickstoffbasen zur Auflösung bringt, die zur Ringsprengung und zum Kettenabbau befähigt sind (z. B. Pyrrolidin, Piperidin u. a.); dabei entstehen dunkelrote Öle, deren Viskosität mit dem Gehalt an gelöstem Schwefel ansteigt.

Diese Öle lösen sich tatsächlich nur in Lösungsmitteln wie Formamid, Dimethylformamid, Pyridin u. a., die auch amorphen Schwefel auflösen¹⁾ und die zum Kettenabbau befähigt sind (Fähigkeit zur Ringsprengung ist nicht erforderlich). Mit steigendem Schwefelgehalt gehen diese Lösungen in zähe, elastische Massen aus γ -Schwefel über (Gemisch aus S_8 -u. amorphem Schwefel), dessen Komponenten mittels CS_2 getrennt werden können.

Setzt man rotgefärbten Amin-Schwefellösungen Lösungsmittel zu, deren Basizität bei Raumtemperatur zur Sprengung des S_8 -Ringes nicht ausreicht (z. B. Formamid, Dimethylformamid, Pyridin, Benzol, Alkohol, Äther, Wasser), so lässt sich Gl. (20) durch steigende Zusätze nahezu quantitativ nach rechts verschieben. Dies lässt sich sofort einsehen, wenn man Mikrozustände solcher Lösungen (z. B. Dimethylformamid-Pyrrolidin-Schwefellösungen (S. 55)) ins Auge fasst, indem man ihr Volumen V in Zellen ΔV unterteilt; dabei lassen sich nun stets Zellen finden, die nur

1) H. BOCK, Dissertation, Univ. München 1958

atomaren Schwefel oder geeignete Schwefelbruchstücke (vgl. S.82) und das Lösungsmittel (z. B. DMF) enthalten und in denen ausschliesslich Polym.zu der S-Modifikation stattfinden, die bei Raumtemperatur in dem betreffenden Lösungsmittel im gelösten Zustand stabil ist; da nun z. B. DMF bei Raumtemperatur rhombischen Schwefel als $S_8(\text{Ring})$ -Schwefel löst, kann in diesen Zellen nur Polymerisation zu Schwefelketten mit maximal 8 Gliedern eintreten, die Ringschluss eingehen; analoge Betrachtungen gelten auch für die anderen, oben aufgezählten Lösungsmittel. Andererseits lassen sich auch Zellen finden, in denen nur die Stickstoffbase vorliegt und der Schwefel sich im π -Zustand befindet.

Da nun Gl. (19) von der Konzentration der Stickstoffbase unabhängig ist (es genügen ja katalytische Mengen zur Aufrechterhaltung des Gleichgewichts), lässt sich das Verhältnis beider Zellenarten und damit Gl. (20) nach Massgabe des Verhältnisses Base / Lösungsmittel beliebig variieren und beliebig weit nach rechts verschieben (vgl. 'Umwandlungskatalysen' S.79).

F. D E U T U N G V O N E X P E R I M E N T E N

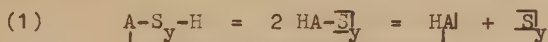
I. Nichtwässriges Reaktionsmedium

1. Schwefelringe

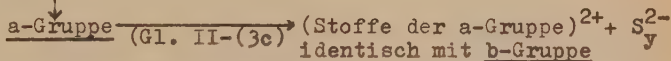
a) Reaktionen mit Ammoniak und Aminen

Mittels der allgemeinen BARTLETT-MEQUERIANschen Gleichgewichte und unter Vermeidung der Hypothese, die Spaltung kovalenter S-S-Bindungen durch Sulfid-od. Polysulfidion annimmt, ist es möglich, eine Reihe von Reaktionsmechanismen eindeutig zu formulieren, die zu Verbindungen führen, deren Bildungsweise mit kinetischen Messungen nicht aufgeklärt werden kann.

Zu diesen Verbindungen gehören besonders diejenigen, welche sich durch Reaktion von Ammoniak od. primären Aminen mit Schwefel oder S_2Cl_2 bilden und die Derivate der hochreaktiven Partner der primären Abbau-u. Dissoziationsgleichgewichte (S.65) sind:



(z. B. Gl. II-(3a u. 3b))



Die Derivate, die sich allein durch die Sekundärereaktionen E,II-(3a u. 3b (S. 66) oder durch Reaktion von Basen mit S_2Cl_2 (S.77) bilden und somit über kein oxydiertes Kohlenstoff-oder Stickstoff-Schwefel-Skelett verfügen, bilden in Tab. 13 die a-Gruppe; Die b-Gruppe umfasst die Derivate, die sich nach E,II-(3a, b u. c) bilden, und deren Gerüst durch Reaktion mit freiem S oxydiert ist.¹⁾

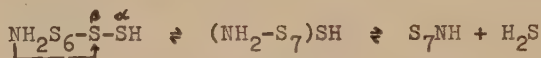
Tabelle 13

a-Gruppe		b-Gruppe	
α	$RR'N-S_y-NR'R$	α	$R-CS-NR'R$
β	S_7NH	β	$(R(CS)NH)_2S_y$
γ	$\begin{array}{ccc} & S-S & \\ RN & & NR \\ & S-S & \end{array}$	γ	N_4S_4

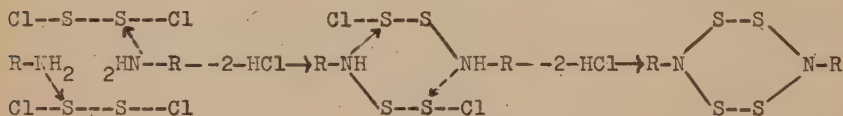
a-Gruppe

Verbindungen des Typs α (Tab. 13) sind von T. G. LEVI²⁾ und von K. HEYNS, W. v. BEBENBURG u. W. WALTER³⁾ durch Reaktion von Schwefel mit verschiedenen Stickstoffbasen dargestellt worden. Ihre Bildung ist nach E, II-(3a u. 3b (S. 66) unmittelbar ersichtlich.

Für die Bildung von S_7NH aus Schwefel und Ammoniak⁴⁾ muss eine intramolekulare S_N2 -Reaktion der Zwischenverbindung NH_2S_8H (Bildung nach E, I-(1)) am β -S-Atom zum H-Atom angenommen werden:



Nach T. G. LEVI erfolgt die Synthese der in Tab. 13 unter γ verzeichneten Körper durch Reaktion von S_2Cl_2 mit primären Aminen, deren Mechanismus folgendermassen zu deuten ist



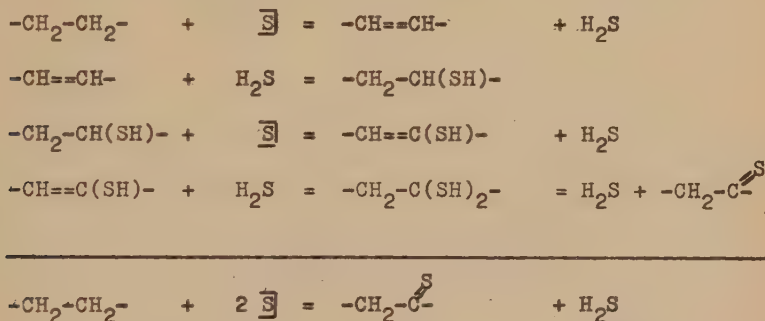
Diese Synthese zeigt, dass Chlor-Schwefel-Bindungen durch nukleophile Agentien genau wie S-S-Bindungen spaltbar sind; daher führt der Umsatz nukleophiler Stoffe mit Schwefel, SCl_2 u. S_2Cl_2 zu denselben Gleichgewichten und Verbindungen.

b-Gruppe

Nach C. G. MOORE, R. W. SAVILLE u. R. W. GLAZEBROOK⁵⁾ können sich durch Reaktion zwischen Aminen und Schwefel auch

- 1) Eig. Diplomarbeit, Univ. München 1959 (S. 21 u. 22)
- 2) T. G. LEVI, Gazz. chim. Ital. 61, 294 (1931)
- 3) K. HEYNS, W. v. BEBENBURG u. W. WALTER, Angew. Ch. 68, 415 (1956)
- 4) M. GOEHRING, Ergebnisse u. Probleme d. Chemie d. Stickstoff-Schwefelverbindungen; Berlin 1956
- 5) C. G. MOORE, R. W. SAVILLE u. R. W. GLAZEBROOK, J. Chem. Soc. (London) 1954, 2082, 2089, 2094

Derivate des Thioacetamids bilden (α , Tab. 13). Für die in diesem Fall auftretende Oxydation des Kohlenstoffgerüsts muss freier Schwefel verantwortlich gemacht werden; der Ablauf der Reaktion könnte in folgenden Schritten vor sich gehen:

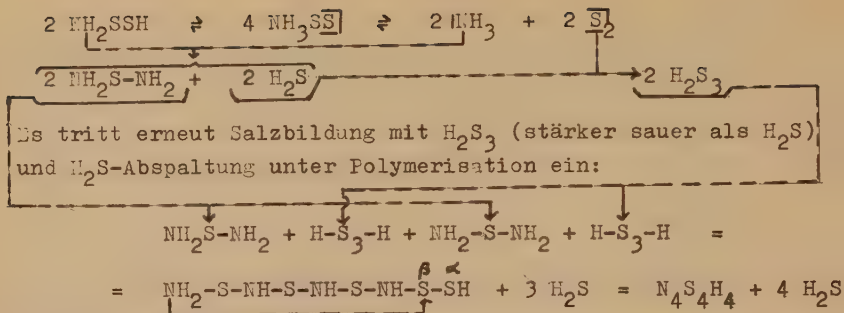


Die Bildung der unter (β) genannten Verbindungen erfolgt nach T. G. LEVI aus Aminen und S_2Cl_2 ; dabei tritt das nukleophile Zentrum des Thioacetamids erneut in Reaktion.

Tetraschwefeltetranitrid (γ) bildet sich nach M. GOEHRING durch Umsatz von Ammoniak mit Schwefel oder Dischwefeldichlorid. Hier kann man in Analogie zum Triphenylphosphin-Abbau annehmen, dass der weitere Abbau des Addukts NH_3SS auch mit erhöhter Aktivierungsenergie erfolgt, so dass es mit entsprechend grösserer stationärer Konzentration im Gleichgewicht vorliegt, Sekundärreaktionen mit sich selbst nach E, II-(3a, b u. f) eingeht und schliesslich durch freien Schwefel oxydiert wird:



Genauer lässt sich die N_4S_4 -Bildung in Übereinstimmung mit den schon von M. GOEHRING vermuteten, polymeren Stickstoff-Schwefel-Zwischenstufen mittels des allgemeinen BARTLETT-MEGUERIANschen Gleichgewichts (Gl. (1) S. 78; $\text{HA}=\text{NH}_3$) deuten:



Es folgt simultan intramolekulare $\text{S}_\text{N}2$ -Reaktion (analog S_7NH) am β -S-Atom zum H-Atom und Oxydation:



Man ersieht, dass bei diesen verknäuelten Reaktionsfolgen kinetische Untersuchungen unmöglich, aber auch nicht erforderlich sind; führt man z. B. die S_4N_4 -Synthese mit S_2Cl_2 statt mit S_8 -Schwefel aus, so bilden sich gleichzeitig durch Nebenreaktionen beträchtliche Mengen S_7NH u. S_8 , was die Vorgänge noch weiter verkompliziert; es ist deshalb zu erwarten, dass obige Formulierungen die letztmöglichen Aussagen hinsichtlich der Reaktionsmechanismen dieser Körperklasse sind, da hier die Charakterisierung der (laut Resultat dieser Arbeit nicht isolierbaren) undefinierten Zwischenverbindungen durch Oxydation, Polymerisation und Tautomerie mit sich selbst erfolgt, die z w a n g s - läufig diese Endstoffe auf einem Reaktionsweg ergeben müssen, der minimalste Aktivierungsenergie erfordert.

b) Umwandlungskatalysen von Schwefel-Modifikationen

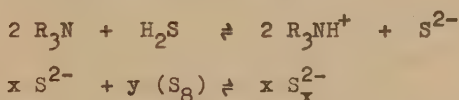
Nach Arbeiten von H. KREBS u. E. F. WEBER¹⁾ wird angenommen, dass die ionogenen Enden der Amin-Schwefeladdukte ausserordent-

1) H. KREBS u. E. F. WEBER, Z. anorg. CH. 272, 292 (1953)

lich reaktionsfähig sind und in der Lage wären, S-S-Bindungen von Ketten oder Ringen nach Art des S_N2 -Reaktionstyps zu öffnen. Danach sollte die Umwandlung von amorphem in rhombischen Schwefel so zu erklären sein, dass sich der Ringsprengung mit Stickstoffbasen nach



ein Einrollen der Schwefelkette unter Abstossung von S_8 -Ringen anschliesst. Zur Erhärtung dieser Annahme wird in einer späteren Arbeit von H. KREBS, E. F. WEBER u. H. BALTERS¹⁾ auf die Aufspaltbarkeit von S_8 -Ringen mittels Sulfidion hingewiesen, was sich in der Bildung von Aminwasserstoffpolysulfiden $(R_3NH)_2S_x$ und $(R_2NH_2)_2S_x$ ($x = 6, 7, 9$) äussern soll, die nach

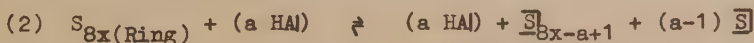


entstehen würden. Diese Befunde sind jedoch mit der Isolierbarkeit der Sulfane unvereinbar; die S_8 -Ringe bilden ja längst ein stickstoffbasenkatalysiertes Dissoziations-Polymerisations-Gleichgewicht. H. KREBS u. E. F. WEBER beobachteten ausserdem Umwandlung von amorphem in rhombischen Schwefel bei Gegenwart 5%iger Soda-Lösung, geben aber keine Erklärung dafür an.

Die Anwendung der allgemeinen Summenformel E, I-(5) (S. 65) behebt alle Schwierigkeiten. Bei Gegenwart von Hydroxylionen, die nach



entstehen, oder tert. Aminen als Umwandlungskatalysatoren wird $n = 8x$, $HA = OH^-$ od. R_3N , und sie vereinfacht sich zu Gl. (2)



1) H. KREBS, E. F. WEBER u. H. BALTERS, Z. anorg. Ch. 275, 147 (1954)

Da sich die Umwandlungskatalyse im wässrig-alkalischen oder aminhaltigen organischen Medium vollzieht, so gelten für die Sekundärreaktion die auf S. 74 u. 75 gemachten Ausführungen; die Polymerisation der Komponenten der rechten Seite der Gl. (2) untereinander und mit sich selbst vollzieht sich nach

$$(3) \quad (a-1) \overline{S} = \frac{a-1}{8} S_8(\text{Kette od. Ring})$$

$$(4) \quad \overline{S}_{8x-a+1} + (a-1) \overline{S} = x S_8(\text{Kette od. Ring})$$

(sofern $8x-a+1 < 8$ ist)

$$(5) \quad y \overline{S}_{8x-a+1} = \overline{S}_y(8x-a+1)$$

Gl. (3), die ohne Nebenbedingungen in entsprechenden Lösungsmitteln stets zu S_8 -Schwefel führt, der nach Massgabe seiner Löslichkeit auch als Bodenkörper ausfallen kann, zieht laufende Verarmung des Systems an Schwefelketten mit mehr als 8 Gliedern nach sich, so dass im Gleichgewicht die Bedingung $8x-a+1 < 8$ der Gl. (4) mit wenigen Ausnahmen erfüllt ist; diese werden durch Gl. (5) ausgedrückt, wobei $y(8x-a+1)$ auch bei noch so geringer Konzentration an nukleophilen Teilchen in jedem Lösungsmittel einen Wert > 8 annehmen kann, der jedoch fortgesetzt und unmessbar rasch auf den Wert ≤ 8 korrigiert wird. Experimentell tritt dieser Effekt allerdings nur bei Amin-Schwefellösungen (S. 74) und in der Wackenroderschen Flüssigkeit (S. 98, Gl.u.5) in Erscheinung und kann hier vernachlässigt werden. Für $8x-a+1 = 8$ wird $a = 1$ u. $x = 1$ und Gl. (2) geht in Gl. (6)

$$(6) \quad S_{8x}(\text{Ring}) = x (\overline{S}_{9-a} + (a-1) \overline{S}) = x \overline{S}_8(\text{Kette od. Ring})$$

über, deren Gleichgewicht nahezu völlig auf der rechten Seite liegt, sofern die Umwandlung in geeigneten Lösungsmitteln durchgeführt wird.

Die Gleichungen zeigen, dass ein einziges nukleophiles Teilchen, sofern es in der Lage ist, S-S-Bindungen von Ringen oder Ketten zu spalten, völlig ausreicht, um beliebige Mengen amorphen

in rhombischen Schwefel zu verwandeln.

Auch P. D. BARTLETT u. G. MEGUERIAN beobachteten die Umwandlung durch Bestrahlung gewonnenen amorphen Schwefels in rhombischen in benzolischer Lösung bei Gegenwart katalytischer Mengen n-Tributylamins.

Der Übergang der energiereichen und instabilen amorphen Schwefelmodifikation in die energieärmere rhombische ist nur möglich, wenn auf allen Abbaustufen ein Schwefelatom gebildet wird, da bei ungeordnetem Angriff katalytischer Mengen nukleophiler Agentien nur Schwefelkettenbruchstücke $S_y > 8$ entstünden, deren Rekombination wieder amorphen, niemals rhombischen Schwefel liefert. Selbst bei reichlichem Vorliegen von $S_y < 8$ würde die Rekombination so selten den Wert 8 treffen, dass eine Umwandlung in messbarer Zeit nicht beobachtbar wäre. Daraus folgt, dass die allgemeine Summenformel E, I-(5) (S. 65) die Umwandlung einwandfrei beschreibt, da sie bei kleinstem Zeitaufwand minimalste Aktivierungsenergie des Ring- u. Kettenabbaus und der Dissoziation mit maximaler Bildungswahrscheinlichkeit von S_8 -Ringen durch solche Polymerisationen vereinigt, die wegen Nichtexistenz elektrostatischer Potentiale mit maximaler Energieausbeute erfolgen.

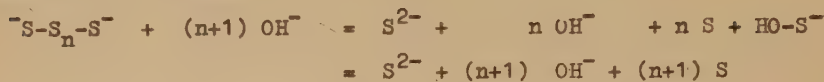
Im organischen und wässrigen Medium liegt die Aktivierungsenergie der Umwandlung in der von H. KREBS u. Mitarb. formulierten Weise gegenüber der hier verwendeten, um den Betrag der Solvationsenergie des Schwefelkettenendes zu hoch. Die Solvationswärme anorganischer Ionen liegt z. B. immerhin in der Größenordnung der Bindungsenergie einer Atombindung (ca. 100 kcal).

2. Verbindungen mit Schwefelketten

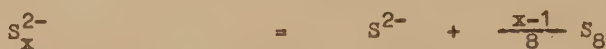
a) Sulfane

Bei Anwendung der allgemeinen Summengleichung E, Ia-(5) auf Sulfane, wobei $Q = Q' = -S^-$, $B = S^{2-}$, $HA = OH^-$

und (wegen meist völliger Zersetzung) $a = n+1$ ist, ergeben sich folgende Gleichungen:



In x ausgedrückt:



Dabei können sich auf allen Abbaustufen nach Gl. E, II-(1a) höhere Sulfane bilden:



Das Resultat besagt in völliger Übereinstimmung mit dem Experiment, dass e i n e i n z i g e s Hydroxylion in der Lage ist, beliebige Mengen Sulfan katalytisch zu zersetzen.

b) Sulfanmono- u. disulfonsäuren

Nach M. SCHMIDT¹⁾ sind Sulfanmono- u. disulfonsäuren in wässriger Lösung je nach ihrer Kettenlänge mehr oder weniger instabil, wobei in einer Vielzahl verwickelter Reaktionen unter Bildung verschiedener Zwischenstufen schliesslich Sulfat, Sulfit und beim Zerfall schwefelreicherer Polythionate Thiosulfat und Schwefel entsteht. Die Bildung von S u l f a n m o n o s u l f o n s ä u r e als Zwischenstufe beim Zerfall von Sulfandisulfonsäuren wird durch Gl. E, II-(1a) beschrieben; die Zerfallsreaktionen hängen ausserordentlich stark von den Reaktionsbedingungen wie Temperatur,

p_H -Wert, Konzentration usw. ab. Dabei ist der Nachweis von Zwischenverbindungen (reversible Hydratisierung zwischen Substanz und Lösungsmittel) etwa nach



nur durch Spektrenvergleich möglich.

Die bis jetzt noch nicht mögliche Unterscheidung zwischen vdW- u. Stoss paar-Bindungen zieht dabei allerdings auch Nichtentscheidbarkeit der Fragen nach sich, ob die Reaktivität von B (z. B. SO_3^{2-}) in einer S_N2 -Reaktion an der $\text{HO}\dots\text{S}_a$ -vdW-Bindung, der in Abhängigkeit davon existierenden $\text{HO}_3\text{S}\dots\text{S}_a$ -vdW-Bindung oder bei Stoss paar-Bindung in einer Polymerisation besteht (vgl. E, II-(2a u. 2b), S. 66).

Die Zerfallsvorgänge sind Zeitreaktionen, da einerseits ausschliesslich S-S-Bindungen gelöst und geschlossen werden was ununterbrochen zu einer Mannigfaltigkeit isoenergetisch gebildeter Verbindungen führt, die genau so langsam ihrer Gleichgewichtslage zustreben wie eine Kugel, die auf einer Fläche mit sehr geringer Krümmung ausrollt; andererseits kann der Angriff des nukleophilen Agens sterisch behindert sein. So steigt nach M. SCHMIDT die Alkaliempfindlichkeit der Disulfonsäuren beim Übergang der Schwefelkette von 4 auf 5 S-Atome sprunghaft an, da die beiden S_2O_3 -Tetraeder des Pentathionats nunmehr durch eine ungeschützte Schwefelkette verbunden sind; die S_2O_3 -Tetraeder sind ferner der Grund, dass beim Abbau dieser Säuren mit wässriger Natriumsulfitlösung die hydroxylionenkatalysierte Zersetzung sich nur bis zum n-ten Abbauschritt fortsetzt, woran sich S t a b i l i s i e r u n g nach E, II-(2a u. 2b) unter Bildung z. B. von Trithionat anschliesst. Stehen zur Stabilisierung der sich bildenden Thioschwefelsäure keine entsprechenden Kationen zur Verfügung (z. B. Na^+ , NH_4^+), so tritt Zerfall unter Bildung von H_2S und SO_3 bzw. von Schwefel und Schwefeldioxyd ein (vgl. M. SCHMIDT, S. 151 u. 158).

Suffanmonosulfonsäuren

Anwendung der allgemeinen Summenformel

E, Ia-(5) ergibt wegen $Q = -\text{SO}_3^-$, $Q' = -\text{S}^-$, $\text{HA} = \text{OH}^-$, $\text{B} = \text{SO}_3^{2-}$

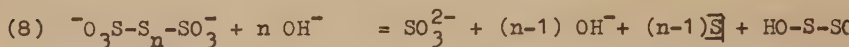


und wegen E, II-(1a)



Sulfandisulfonsäuren

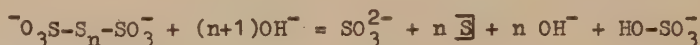
Anwendung von E, Ia-(5) ergibt wegen $QI = QI' = -\text{SO}_3^{-}$, $HA = \text{OH}^{-}$, $BI (=QI) = \text{SO}_3^{2-}$, $a = n$ bzw. $n+1$



und wegen E, II-(2a) für $a = n$:



und für $a = n+1$:



und wegen E, II-(1a)



c) Oxydation freien Schwefels

Nach M. SCHMIDT¹⁾ reagieren Natriumnitrit und Schwefel in Gegenwart organischer Stickstoffbasen in inerten Lösungsmitteln oder in Dimethylformamid bei etwa 80°C quantitativ unter N_2O -Entwicklung und Natriumthiosulfatbildung. Da die Reaktion in Abwesenheit genannter Katalysatoren in inerten Lösungsmitteln auch in der Wärme nicht gelingt, kann von einem Nitritabbau des S_8 -Rings nicht gesprochen werden. Dieser wird durch das nukleophile Zentrum des Amins in bekannter Weise

1) M. SCHMIDT u. R. WÄGERLE, Angew. Chem. 70, 594 (1958)

unter Bildung freien Schwefels abgebaut, der mit Nitrit offenbar leicht Redoxreaktionen eingeht.

II. W ä s s r i g e s R e a k t i o n s m e d i u m

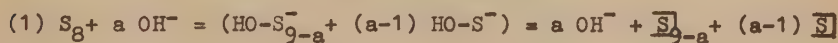
1. Schwefelringe

a) Wässrige alkalische (ammoniakalische) Schwefelsuspensionen

Wendet man die allgemeine Summengleichung E, I-(5) (S. 65) auf wässrige, alkalische (ammoniakalische) Schwefelsuspensionen an, so wird $HA = OH^-$, $n = 8$; Tautomeriegleichgewichte müssen nicht berücksichtigt werden, da sich nach



identische Ionen ergeben; dies führt zu den Gleichgewichten



bzw.



oder

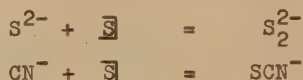


welche überhaupt keinen beobachtbaren Umsatz beschreiben, was den Tatsachen entspricht. Man beachte, dass wegen Rückbildung der Ausgangsstoffe (Gl. E, II-(1a) S. 66) Primär- u. Sekundärreaktionen zu einem Gleichgewicht verschmelzen. Das Vorliegen freien Schwefels lässt sich durch Sekundärreaktionen nach E, II-(1a) leicht nachweisen. Doppelter OH^- -Angriff am S_8 -Ring (vgl. S. 31 u. 88) unter Bildung von Sulfidion und nachfolgende Redoxreaktion der entstehenden Säuren $HO-S_a-OH$ ($a = 1, 2, \dots$) bzw. der Sulfoxyl- od. Polysulfoxylsäure-Kationen (S.94) liefert Sulfit, Thiosulfat u. Polythionat. Dabei ist die Rolle des Luft-

sauerstoffs noch zu klären (vgl. S. 17 u. 32).

b) mit Sulfid- u. Cyanid-Ion

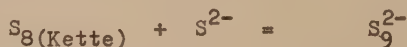
Durch Sulfid- u. Cyanidion lässt sich Gleichgewicht F, II-(1) (S. 86) unter Auflösung von Bodenkörper-Schwefel nach rechts verschieben. Dabei bildet sich Polysulfidion u. Rhodanidion nach



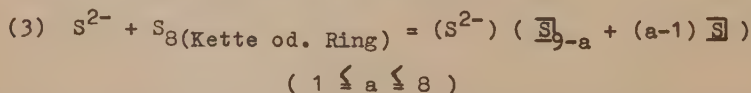
2. Verbindungen mit Schwefelketten

a) Reaktion von Polysulfidion mit Hydroxylion

Wässrige Polysulfid-Lösungen, die durch Auflösung entsprechender Polysulfide oder durch Auflösen von S_8 -Schwefel in Sulfidlösungen entstehen, reagieren unmessbar rasch mit Hydroxylion unter Kettenabbau (vgl. Sulfanzerfall S. 83). Da nach dem Ergebnis der hydroxylionenkatalysierten Umwandlung von amorphem in rhombischen Schwefel (vgl. S. 79 - 82 u. die Ausführungen S. 73 - 75) im wässrigen Medium durch Polymerisation nur Schwefelketten mit maximal 8 Gliedern vorkommen, in deren Oktettlücke sich ein Sulfidion einlagern kann, ist das längste Polysulfid in diesen Lösungen ein **N o n a s u l f i d i o n**



Die allgemeine Summengleichung E, Ia-(5) und die entsprechende Sekundärreaktion E, II-(1a) ($\text{B} = \text{S}^{2-}$) liefert daher für wässrige Polysulfidgleichgewichte die Beziehung



Die Existenz sämtlicher Gleichgewichtspartner ist durch Deriva-

tenbildung mit Metallsulfiden (Metallpolysulfid- max. Nonasulfid-Bildung durch Anlagerung von S_x oder S_x^{2-} , normale bzw. oxydative Thiosalzbildung durch Anlagerung von S^{2-} bzw. S^{1-}) gesichert.

Auch hier kann man in Analogie zu Amin-Schwefellösungen zur sowohl quantitativen wie auch anschaulichen Erfassung der Vorgänge über einer Spalte von 8 Sulfidionen mittels a^2 eine zweidimensionale Betrachtung (z. B. für eine wässrig-alkalische Polysulfidlösung des Molverhältnisses $S^{2-}/S = 1$) durchführen, wobei je nach Massgabe der gelösten Schwefelmenge unmessbar rasche und unperiodische Vibration zwischen Polysulfidionen beider schraffierter Rechtecke über jede beliebige Flächenanordnung (punktiierte Rechtecke) gleichen Inhalts innerhalb von a^2 erfolgt. Auch in diesem Fall verschmelzen Primär- u. Sekundärreaktion zu einem Gleichgewicht.

S^{2-}	S	S	S	S	S	S	S	S
S^{2-}	S							
S^{2-}	S							
S^{2-}	S		S	S		S		
S^{2-}	S							
S^{2-}	S			S				
S^{2-}	S			S				
S^{2-}	S	S	S	S				

Sekundäre Redoxreaktionen der bei doppeltem OH^- -Angriff am Polysulfidion entstehenden Schwefelsäuren $HO-S_a-OH$ ($a = 1, 2, \dots$) bzw. der Sulfoxyl- od. Polysulfoxylsäurekationen werden offenbar durch die mit einem grossen Überschuss an Sulfidion stattfindenden Konkurrenzreaktion nach



1) Eigene Diplomarbeit, Univ. München 1959 (S. 17 u. 18)

quantitativ unterdrückt; dadurch wird die S t a b i l i t ä t der Polysulfidlösungen verständlich.

b) Reaktionen wässriger Polysulfidlösungen mit Metallsulfiden

Gleichung F, II-(3) (S. 87) zeigt, dass das Oxydationsvermögen wässriger Polysulfidlösungen gegenüber Metallen wie Hg, Ag u. Cu (S. 46) oder Ionen wie AsS_2^- und SbS_2^- auf der Elektronenlücke freien Schwefels beruht. Auch in diesen Lösungen wird nach Y. A. FIALKOV u. J. D. MUZYKA¹⁾ Metallnonasulfid-Bildung beobachtet; so entsteht Ti_2S_8 durch Umsatz wässriger, ammoniakalischer Polysulfidlösung mit Thalliumsulfat, wobei ebenfalls Bildung von zwei flüssigen Phasen festgestellt wurde.

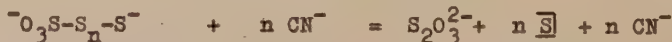
c) Abbaureaktionen von Sulfanmono-u. disulfonsäuren

Auf Grund der Isolierbarkeit der Sulfanmono-u. disulfonsäuren (vgl. M. SCHMIDT²⁾) gehen im System der Primärreaktionen E, Ia (S. 65) die Partner der Spalten (α) u. (β) Sekundärreaktionen nach E, II-(2a u. 2b) (S. 66) ein; dabei wird die Molzahl von Bldurch die Menge freigesetzten, atomaren Schwefels bestimmt. Im folgenden werden die Abbaureaktionen von Sulfanmono- u. disulfonsäuren einer allgemeinen Behandlung unterzogen.

α) Sulfanmonosulfonsäuren

α') mit wässrigen Cyanid-Lösungen

In Gl. (7) S. 85 wird $B = n \text{CN}^-$, $a = n+1$:



und wegen E, II-(1a)



1) Y. A. FIALKOV u. J. D. MUZYKA, Ukrain. Khim. Zh. 17, 700 (1951)
18, 286-92 (1952)

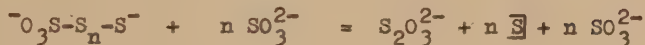
2) M. SCHMIDT, Z. anorg. Ch. 289, 141-202 (1957)

In x ausgedrückt :

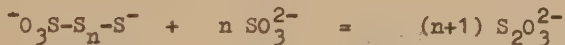


α) mit wässrigen Sulfit-Lösungen

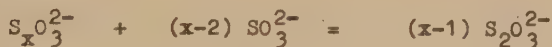
In Gl. (7) S. 85 wird $B = SO_3^{2-}$, $a = n+1$:



und wegen E, II-(1a)



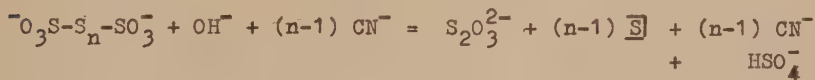
In x ausgedrückt :



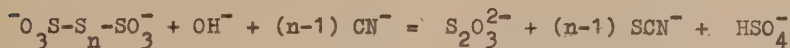
β) Sulfandisulfonsäuren

α) mit wässrigen Cyanid-Lösungen

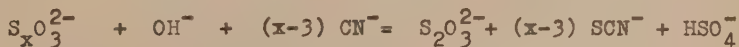
In Gl. (10) S. 85 wird $B = (n-1) CN^-$, $a = n+1$:



und wegen E, II-(1a)

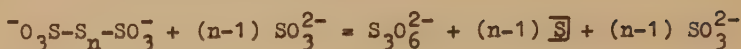


In x ausgedrückt :

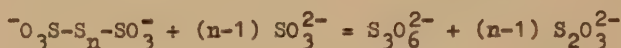


6) mit wässrigen Sulfit-Lösungen

In Gl. (9) S. 85 wird $B = (n-1) SO_3^{2-}$, $a = n$:



und wegen E, II-(1a)



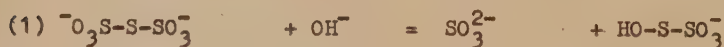
in x ausgedrückt:



7) Isotopenversuche mit wässrigen Sulfit-u. Thiosulfatlösungen

Von A. FAVA¹⁾ wurden Umsetzungen von Trithionat und markiertem Tetrathionat mit Sulfit und markiertem Thiosulfat beschrieben; die aufgefundenen Resultate entsprechen ebenfalls den allgemeinen BARTLETT-MEQUERIANschen Gleichgewichten.

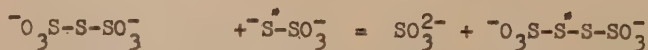
Nach Gl. (8) S. 85 folgt für $S_3O_6^{2-}$ bzw. $S_4O_6^{2-}$:



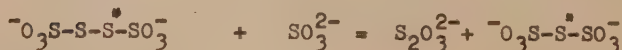
bzw.



und wegen II-(2a) bzw. II-(1a u. 2a), E für $B = ^{-}\dot{S}-SO_3^{-}$ bzw. SO_3^{-} in Gl. (1) bzw. (2)



bzw.



1) A. FAVA, Gazz. chim. ital. 83, 87 (1953)

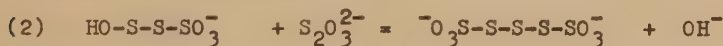
8) Thiosulfat-Katalysen (vgl. M. GOEHRING¹⁾)



Gl. (8) S. 85 liefert für den 1. Abbauschritt:



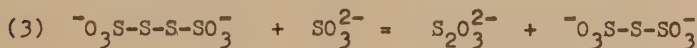
und wegen E, II-(2a) für $\text{Bl} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$



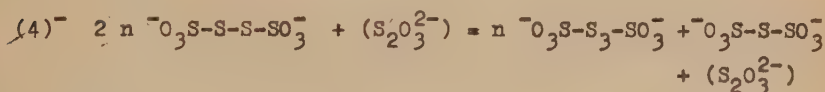
Für den 2. Abbauschritt:



und wegen E, II-(1a u. 2a) für $\text{Bl} = \text{SO}_3^{2-}$, das aus Gl. (1) stammt, folgt



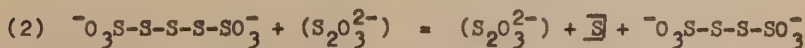
Gln. (1), (2) u. (3) wiederholen sich n-mal:



Nach Gl. (7) S. 85 folgt:

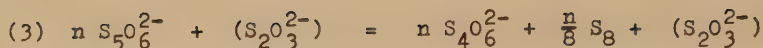


und wegen E, II-(1a u. 2a) für $\text{Bl} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$



Gln. (1) u. (2) wiederholen sich n-mal:

1) M. GOEHRING, Fortschr. d. chem. Forsch. 2, 444 (1952)
(Gln. 17, 71, 72 u. 73)



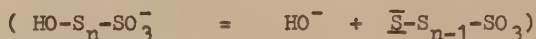
Die Gln. sind analog Gl. 2-(1) u. -(2) S. 92



Aus den Gln. 8, 1'-(4), 2'-(3) u. 3'-(1) folgt, dass ein e i n - z i g e s Thiosulfation befähigt ist, beliebige Mengen obiger Polythionate zu zersetzen; dabei werden die die Ausgangsstoffe ständig rückbildenden Gleichgewichte s p o n t a n von links nach rechts verschoben.

d) Gemischte Abbaureaktionen von Sulfanmono- u. disulfonsäuren

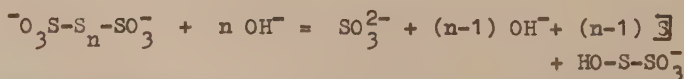
Die nach Gl. (8) S. 85 entstehenden vdW-od. Stosspaarmoleküle



können laut experimentellem Befund (vgl. M. GOEHRING¹⁾) mit Sulfidion unter Bildung von Sulfanmonosulfonsäuren reagieren oder erneut mit OH⁻-Ion in Reaktion treten (vgl. S. 31) wobei in beiden Fällen Abbau nach Gl. (7) S. 85 eintritt. In beiden Fällen entspricht dies einer doppelten Anwendung der allgemeinen Summengleichung E, Ia-(5a od. 5b). Die dabei entstehenden vdW-od. Stosspaarmoleküle zwischen OH⁻-Ion und Sulf-oxyl-bzw. Polysulfoxylsäurekationen gehen anschliessend spontane Redoxreaktionen unter Bildung von Sulfit u. freiem Schwefel bzw. Thiosulfat ein (vgl. S. 94).

1'. Polythionatabbau bei Gegenwart von Sulfidion; gemischte Reaktion o h n e Redoxreaktion.

Nach Gl. (8) S. 85 folgt:



1) M. GOEHRING, Fortschr. d. chem. Forschg. 2, 444 (1952)
(vgl. S. 37 u. Gln. 59, 62, 64, 68 u. 69)

und wegen E, II-(1a u. 2a) für $B = S^{2-}$,



Nach Gl. (7) S. 85 folgt für ${}^{-}O_3S-S-S^{-}$:



Gl. (1) + (2) :



In x ausgedrückt :



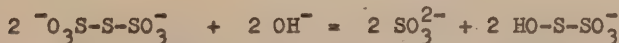
(vgl. M. GOEHRING, loc. cit. Gl. 79)

Mit fallendem p_H -Wert wird die S^{2-} -Konzentration, die eine Funktion des p_H -wertes ist¹⁾, ständig verkleinert, wobei sich obigem Abbauschema immer mehr ein Abbau nach Gl. (7) u. (8) S. 85 überlagert, wobei die Mechanismen beliebig kompliziert werden können.

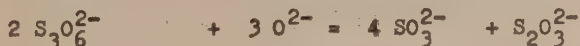
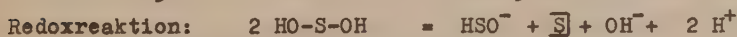
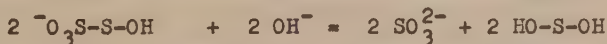
2. Gemischte Abbaureaktionen von $S_xO_6^{2-}$ im wässrigen alkalischen Medium mit Redoxreaktionen

α) Abbau von $S_3O_6^{2-}$ bei $p_H > 13$:

Nach Gl. (8) s. 85 folgt :



und wegen der Abbauweise der Sulfanmonosulfonsäuren (S. 84):



1) Eig. Diplomarbeit, Univ. München 1959 (S. 17)

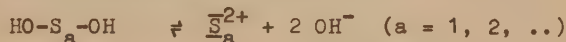
wobei nach den experimentellen Resultaten dieser Arbeit amphotere Reaktionsweise der Säuren $S_a(OH)_2$ ($a = 1, 2, \dots$) angenommen werden muss; dabei entstehen vdW-od. Stosspaar-Moleküle zwischen Hydroxylion und Sulfoxyl-bzw. Polysulfoxylsäurekationen, deren Schwefelgehalt wegen unmessbar rascher, hydroxylionen-katalysierter Dissoziations-Polymerisations-Gleichgewichte z. B. nach



ständig schwankende Werte aufweist.

Sowohl als vdW-wie Stosspaar-Moleküle haben diese Verbindungen un s y m m e t r i s c h e S t r u k t u r e n und enthalten nullwertigen und positiv zweiwertigen Schwefel im Molekül.

Eine gleichzeitige, doppelseitige Dissoziation z. B. nach



kann aus energetischen Gründen nicht angenommen werden (vgl. S. 31 u. 70); da es sich hierbei um komplizierte reversible Verbindungsbildungen zwischen Substanz und Lösungsmittel handelt, ist ihre Isolierung laut Definition (vgl. S. 30) unmöglich. Charakteristisch für vdW-od. Stosspaar-Moleküle dieser Art sind ihre spontanen Polymerisations-u. Redoxreaktionen mit sich selbst oder der Lösung zugesetzten Stoffen B. So werden z. B. in verschiedenen Fällen Oxydationsreaktionen von Jodid zu Jod nach Gl. (1) beobachtet:



Um der Redoxreaktion (1), den Elektronenstoss-Versuchen an freiem Schwefel, den relativen Elektronegativitäten (S. 24), den

präparativen Isolationschwierigkeiten, der Polyschwefeloxyd-
bildung im organischen Lösungsmittel (S. 1 - 3), den Resultaten
der Spektrenvergleiche (S. 4 - 31 u. 56 - 62) und neueren
Untersuchungen (S. 1) gerecht zu werden, ist Gl. (1) offenbar
folgendermassen zu Gl. (2)



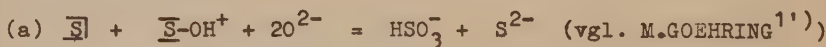
zu ergänzen, wodurch sie sich in den Rahmen der allgemeinen
BARTLETT-MEGUERIANschen Gleichgewichte einfügt und dadurch
der allgemeinen Summenformel E, Ia-(5a u. 5b) und der zugeord-
neten Sekundärreaktion E, II-(1b) entspricht.

Die nachfolgende Aufstellung der Gleichgewichte in der Wacken-
roderschen Flüssigkeit entspricht einer Summation der im Rahmen
dieser Arbeit mittels der allgemeinen Summengleichungen E, I- u.
Ia-(5) getrennt behandelten Probleme:

1. Dissoziations-Polymerisations-Gleichgewichte:

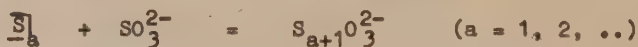


2. Redox-Reaktionen:

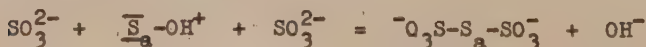


3. Polymerisationsreaktionen:

a) Sulfanmonosulfonsäuren (vgl. M. GOEHRING^{1''})



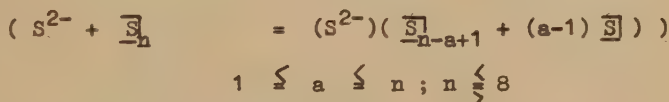
b) Sulfandisulfonsäuren



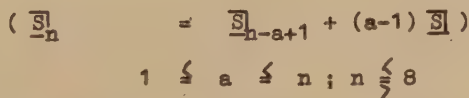
c) Radikalische Reaktionen, wahrscheinlich durch echten Dreierstoss



4. Polysulfid-Gleichgewichte



5. $\overline{S}$ -Schwefel in Tröpfchenform (vgl. M. GOEHRING^{1'''})



6. Wechselseitige Umwandlungs-u. Abbaureaktionen in normaler und gemischter Form, Thiosulfatkatalysen (vgl. die einschlägigen Ausführungen S. 79 - 95).

1) M. GOEHRING, Fortschr. d. chem. Forsch. 2, 444 (1952); Gln. 6 u. 11; 1') Gl. 12; 1¹) Gl. 14; 1'''') Lit. 22, 89 u. 142;

G. ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit geht von der Annahme aus, dass elementarer, in offenen Ketten polymerisierter Schwefel im organischen Medium mit stark nukleophilen Agentien wie OH^- und R_2NH in einem reversiblen Gleichgewicht, das sich schon bei Raumtemperatur praktisch momentan einstellt, sehr lockere Anlagerungsverbindungen zu bilden vermag.

In den Abschnitten B, D und F wird gezeigt, dass diese plausible, einfache Annahme genügt, um zahlreiche Reaktionen der Schwefelchemie sowohl in organischen als auch in wässrigen Lösungsmitteln von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus widerspruchsfrei zu deuten. Im einzelnen werden u. a. diskutiert:

die Isotopenversuche von A. FAVA, die Gleichgewichte und aktiven Zwischenstoffe in der Wackanroderschen Flüssigkeit, die doppelte Reaktivität von Hydroxylionen an Molekülen, deren Solvathülle durch thermische Bewegung oder hohe Basenkonzentrationen gestört ist, die Thiosulfat-Katalyse und der Abbau von Polythionaten bei pH -Werten > 9 in Gegenwart von Sulfidion.

Da die Struktur der genannten, sehr labilen Verbindungen in Lösung grundsätzlich von der im festen Zustand verschieden ist und da bei ihrer Isolierung in einer vom Lösungsmittel freien Form das entscheidende Charakteristikum verschwindet, kommen für die Untersuchungen fast ausschliesslich optische Methoden in Frage.

Extinktionsmessungen wurden bei 20°C an blauen, blaugrünen, gelben und roten Lösungen von Schwefel in starken Stickstoffbasen wie Piperidin, Pyrrolidin und Isopropylamin und an Gemischen dieser Amine mit schwächeren Basen wie Morphin, Pyridin, Formamid, Methylformamid und Dimethylformamid ausgeführt. Dabei wurden drei Maxima bei $\lambda \cdot 10^{-3} = 16-17, 23-26$ und $28-32$ aufgefunden, deren Absorptionsintensitäten vom Molverhältnis Base/Schwefel, den Basizitätskonstanten und der Temperatur abhingen.

Weitere Extinktionsmessungen wurden an wässrigen Ammoniumhydrogenpolysulfidlösungen und an Lösungen von S_7NH , $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$, $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$

und $K_2S_5O_6$ ausgeführt und mit Hilfe der oben genannten theoretischen Ansätze gedeutet.

Die wässrigen und wasserfreien Amin-Schwefellösungen enthalten dieselbe blaue Schwefelmodifikation, die auch in anderen organischen Lösungsmitteln sowie im Ultramarin und in Kaliumrhodanid-Schmelzen auftritt.

Die IR-Spektren von Piperidin, Piperidin-Schwefellösungen und den öligen roten Flüssigkeiten, die durch Auflösung von Cu, Hg, Ag, Cu_2S , HgS , Ag_2S , CdS und WS_3 in Piperidin-Schwefellösungen entstehen, erwiesen sich im wesentlichen als identisch.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ferner eine einfache Synthese von Borsäure-trisamiden erprobt; durch Umsatz von Bortrisulfid und Stickstoffbasen konnten die Borsäure-trisamide von Methyl- und Äthylanilin, Di-n-butylamin, Piperidin und Diisopropylamin dargestellt werden, von denen die beiden letzteren noch unbekannt waren. Die IR-Spektren der genannten Borsäure-trisamide werden angegeben.

L e b e n s l a u f

Valentin Nesch, geboren am 2. Februar 1929 in Esslingen a. N. als Sohn des Lehrers der Württbg. Hochschule für Musik in Stuttgart Otto Nesch und seiner Ehefrau Klara, geb. Strobel.

Besuch der Volksschule von 1936-1940 und der Oberrealschule von 1940-1949 in Esslingen a. N. , die mit der Reifeprüfung verlassen wurde.

Von 1949-1951 stellvertretender Lehrer an der Gymnasialanstalt des Missionsseminars der Pallotiner ST. JOSEF, Hersberg (Immenstaad a. B.) und Volontär bei der Genossenschaft Bayer. Apotheker G.m.b.H. in Planegg bei München.

Im Sommersemester 1951 Immatrikulation an der Universität München. Anfertigung der Diplom-u. Doktorarbeit am Anorganisch-chemischen Institut der Universität von 1957-1961 bei Prof. Dr.-Ing. H. Lux.

